

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Contribucion al estudio de los materiales puzclanicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**C. Barba Solana**

Madrid, 2015



13  
66.0  
BAR

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

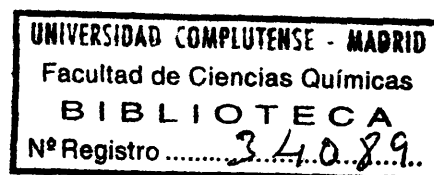
SECCION DE QUIMICAS

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LOS MATERIALES  
PUZCLANICCS.

M E M C R I A

PARA OPTAR EL GRADO DE DOCTOR EN QUIMICA INDUSTRIAL.

b24992902  
i39400289



C. Barba Solana.

Madrid, Octubre 1.968.



## · P R O L O G O

La Dirección General de Obras Hidráulicas del Ministerio de Obras Públicas, consideró de interés que se llevase a efecto un estudio con objeto de conocer las características de los cementos mixtos que se pueden obtener por la adición al clinker de cemento Portland de productos de baja hidraulicidad ó dotados de propiedades hidráulicas latentes, tales como las escorias granuladas de alto horno, cenizas volantes procedentes de centrales térmicas o puzo lanas naturales.

A este fin, firmó un contrato con el Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción, Organismo perteneciente al Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. En virtud de este contrato, y para cumplimentarlo, comencé mi trabajo en el mencionado Laboratorio, integrándome en el Departamento de Química Inorgánica, bajo la dirección del Jefe de la misma el Doctor en Ciencias Químicas D. Manuel del Campo, quién, en todo momento, orientó mis pasos en el interesante campo de investigación que incluye los materiales de construcción. Por su indicación rogué al profesor D. Enrique Costa que me dirigiera el trabajo objeto de esta investigación, a lo que accedió amablemente. Para ambos mi más sincero y reconocido agradecimiento.

Deseo tambien hacer constar mi agradecimiento a todos mis compañeros del Laboratorio por la gran ayuda que me han prestado,



especialmente al Jefe del Departamento de Ensayos Mecánicos D. Carlos de la Peña.

Finalmente, permitáseme mostrar mi gratitud al Director del Laboratorio Central, profesor D. Florencio del Pozo por el aliento y facilidades que en todo momento dió a mi trabajo.

## INDICE

1. Resumen.	1
2. Introducción	4
2.1. Generalidades	4
2.2. Materiales puzolánicos	6
2.2.1. Clasificación	7
2.3. Reacciones entre el hidróxido cálcico y las puzolanas	14
2.3.1. Generalidades	14
2.3.2. Productos de reacción	15
2.4. Cementos puzolánicos	18
2.4.1. Generalidades	18
2.4.2. Reacciones de hidratación de los cementos puzolánicos	19
2.4.3. Resistencia al ataque del sulfato cálcico	21
3. Materiales	23
3.1. Criterios de selección	23
3.2. Caracterización de los materiales	24
4. Técnicas experimentales	25
4.1. Fabricación de cementos	25
4.1.1. Cementos binarios con diferente proporción de adición.	26
4.1.2. Cementos binarios con adición de superficie específica diferente	27

4.2. Técnicas empleadas en la caracterización de los <u>ma</u> teriales	27
4.2.1. Ensayo del Pliego de Condiciones para la re- cepción de conglomerantes hidráulicos en obras de caracter oficial	27
4.2.2. Superficie específica Wagner y distribución granulométrica	23
4.2.3. Difracción de Rayos X.	34
4.2.4. Microscopia óptica	38
4.2.5. Análisis térmico diferencial	39
4.2.6. Capacidad zeolítica	40
4.3. Técnicas utilizadas para el estudio de las reaccio- nes de hidratación	42
4.3.1. Método de determinación del hidróxido cálc <u>i</u> co liberado	43
4.3.2. Método de determinación del hidróxido cálc <u>i</u> co en solución	47
4.4. Métodos para evaluar la capacidad puzolánica de las adiciones	49
4.4.1. Descripción de los principales métodos usa <u>d</u> dos	50
4.4.2. Crítica de los métodos descriptos y elección de los utilizados en esta investigación	57
5. Resultados experimentales y discusión de los mismos	60
5.1. Caracterización de los materiales	60
5.1.1. Resultados de los cementos Portland	60
5.1.2. Resultados obtenidos para los materiales de adición	67

5.1.3. Estudio difractométrico de los materiales utilizados	73
5.1.4. Examen microscópico	79
5.1.5. Análisis térmico diferencial de las cenizas	80
5.1.6. Estudio comparativo de las características evaluadas en los distintos materiales	81
5.2. Estudio de las pastas hidratadas	87
5.2.1. Ensayos mecánicos	87
5.2.2. Ensayo de estabilidad de volumen	104
5.2.3. Evolución de la cal en solución	108
5.2.4. Evolución del hidróxido cálcico libre	139
5.3. Ensayos para determinar el poder puzolánico de las adiciones	148
5.3.1. Métodos mecánicos	148
5.3.2. Métodos químicos	155
5.4. Estudio comparativo global	162
5.4.1. Consideraciones previas	162
5.4.2. Consideraciones deducidas de la experimentación	167
6. Conclusiones	184
7. Recomendaciones	188
8. Apendice	189
8.1. Método de Wagner (turbidímetro)	189
8.1.1. Cálculos	189

8.2. Método MVD	193
8.2.1. Reactivos	193
8.2.2. Preparación de soluciones	193
8.2.3. Equipo	194
8.2.4. Sistema de vacío	194
8.2.5. Procedimiento	195
8.2.6. Cálculos	196
8.3. Método de Fratini	197
8.3.1. Reactivos	197
8.3.2. Preparación de soluciones	197
8.3.3. Procedimiento	198
8.3.4. Cálculos	199
8.4. Método de Feret	200
8.4.1. Cálculos	200
8.5. Caracter zeolítico de las adiciones	202
Bibliografía	203

## 1. RESUMEN

En la presente memoria se recogen los resultados obtenidos en el estudio de determinados materiales puzolánicos, considerados como productos de adición del cemento portland.

Durante el desarrollo de la investigación se ha estudiado con todo detalle un conjunto de materiales, a partir de los cuales se fabricó una amplia serie de cementos mixtos.

Los cementos mixtos hidratados se han sometido a una serie de ensayos con objeto de determinar sus características. De ellos merece destacar la determinación de las resistencias mecánicas y la evolución del hidróxido cálcico libre y en solución que presentan las pastas hidratadas.

Del estudio de los datos obtenidos se deduce que la presencia de una adición en un cemento mixto actúa, por un lado modificando los procesos normales de hidratación del cemento portland y por otro fijando el hidróxido cálcico que se libera en estas reacciones de hidratación.

Los gráficos que representan la proporción de hidróxido cálcico libre en función del tiempo de curado de las pastas de los cementos mixtos, son muy significativos y ponen de manifiesto que la evolución de los fenómenos de hidratación tiene tres etapas diferentes; en la primera, predomina fundamentalmente la alteración de los procesos de hidratación en relación con los que normalmente se dan en el cemento portland

acelerandose la liberación de H.C. En la segunda fase predominan los fenómenos de fijación de H.C. y por último, hay una tercera etapa en que ó bien se vuelve a producir un proceso de liberación de H.C. ó por el contrario cesan los fenómenos de fijación de H.C.

Del estudio de estas curvas, tambien se deduce que los productos de hidratación del cemento portland, que forma parte del cemento mixto, deben ser menos básicos (más pobres en CaO) y por tanto más estables que los que normalmente se originan.

Simultaneamente con el trabajo que nos ha permitido establecer las conclusiones indicadas, se ha estudiado, de forma sistemática los diferentes métodos que actualmente se disponen para determinar el poder puzolánico de los productos de adición.

El estudio crítico de los resultados obtenidos ha permitido establecer, tres propiedades específicas, que se han denominado como "actividad", "tenacidad" y "capacidad" puzolánicas, cuya evaluación permite caracterizar las puzolanas y por tanto determinar su comportamiento en su mezcla con el cemento portland.

La "actividad" dá cuenta de la velocidad con que una adición es capaz de reaccionar con los productos de hidratación del cemento portland. La "tenacidad" está intimamente relacionada con la naturaleza de los productos que forma la adición al combinarse con el H.C. liberado en las reacciones de hidratación del cemento portland. Finalmente, la "capacidad

dad" informa de la proporción de parte activa que realmente presenta el material de adición.

En la última parte de este trabajo se dan los métodos de ensayo que permiten determinar aquellas características.



## 2. INTRODUCCION.

### 2.1. GENERALIDADES.

El estudio y mejor conocimiento de los cementos puzolanicos presenta un interés indudable. Las ventajas de los mismos frente a los cementos Portland tradicionales son tanto de orden técnico como económico.

Desde el punto de vista técnico los cementos puzolanicos tienen como ventajas principales, una mayor resistencia al ataque de los sulfatos y de las aguas con bajo contenido en sales, una mayor resistencia mecánica, sobre todo a edades avanzadas, y finalmente implican un calor de hidratación inferior al del cemento Portland sin adiciones.

Naturalmente todas estas ventajas se dan en los cementos puzolanicos, cuando la adición al cemento Portland tiene buenas cualidades puzolanicas. Sin embargo, determinar la bondad de una adición como puzolana presenta dificultades técnicas. Los ensayos que las califican con seguridad son largos y costosos, lo que hace difícil su control de calidad en un proceso de fabricación.

Considerados economicamente, las principales ventajas que presentan son las de tener un menor precio de coste, ya que las puzolanas sustituyen una parte del clinker de cemento y son un producto mas ba

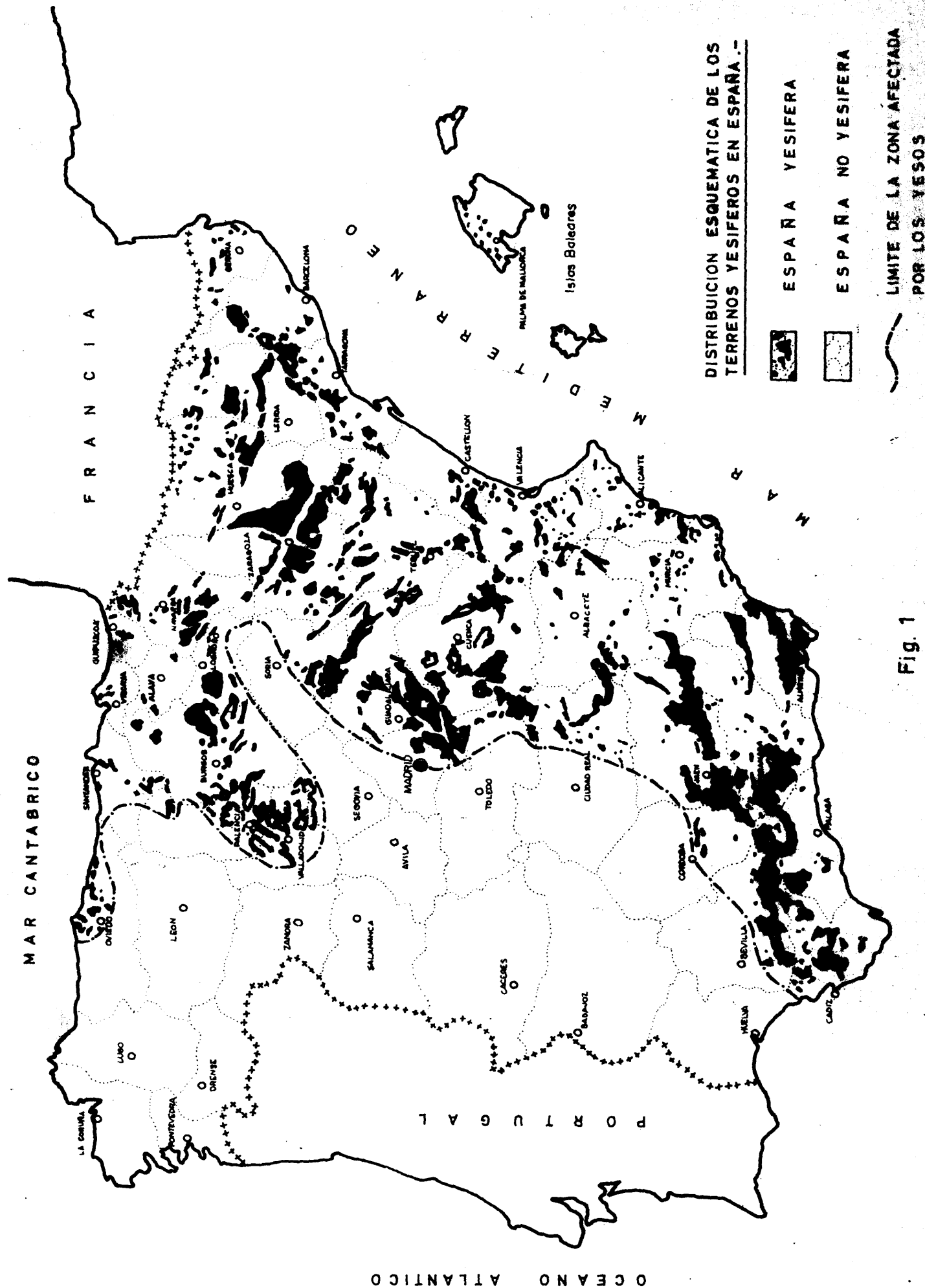


Fig. 1



rato. Las puzolanas son productos naturales o artificiales que en la mayor parte de los casos no precisan ningún tratamiento y que incluso, a veces, como en el caso de las cenizas volantes, presentan la ventaja de estar pulverizadas.

Por otra parte, la sustitución mencionada implica un aumento de producción de las instalaciones cementeras, unicamente a costa de aumentar la sección de molinos. Este incremento en la producción del cemento sin aumentar apenas las inversiones tiene gran importancia, ya que los cementos constituyen uno de los factores básicos del proceso económico global.

Finalmente, la mayor resistencia a la corrosión de los hormigones de cemento puzolánico hace que las obras construidas con ellos tengan mayor duración y menores gastos de conservación. Esta circunstancia en un país como el nuestro, cuyo suelo es en gran parte selenitoso, tal como se puede apreciar en la Fig. 1, representa una economía que sin esageración se podría calificar de fabulosa.

Al establecer un programa de investigación con miras al estudio y mejor conocimiento de los cementos puzolanicos hay que tener presente el caracter de las puzolanas, materiales que no tienen por si mismos propiedades cementicias, pero que contienen substancias que combinadas con el hidróxido cálcico a temperatura ordinaria y en medio acuoso, forman compuestos insolubles que sí poseen propiedades cementicias.

Por consiguiente, la investigación se orientó de manera que permitiera el conocimiento dentro del proceso de hidratación del cemento, de la evolución del hidróxido cálcico a medida que se combinaba con el material puzolánico, a tal fin se consideró necesario conocer en todo momento la concentración de hidróxido cálcico en solución, la cantidad de hidróxido cálcico liberado en los procesos de hidratación del cemento y las características de las adiciones. El estudio se programó para el cemento puro y para el cemento más las adiciones puzolánicas. Con los datos obtenidos se intentaría determinar la influencia de la adición en el mecanismo normal de hidratación del cemento Portland interpretando teóricamente los resultados.

## 2.2. MATERIALES PUZOLANICOS.

Las puzolanas como se ha dicho anteriormente, se definen como materiales que no tienen "per se" carácter cementicio pero que combinadas con el hidróxido cálcico a temperatura ambiente y en medio acuoso forman productos muy insolubles que poseen propiedades cementicias. Esta definición incluye numerosos materiales naturales, la mayoría de los cuales son de origen volcánico y algunos productos artificiales o semi-artificiales.

Los morteros de cal-puzolana son de una durabilidad extraordinaria. Los romanos los emplearon para la construcción de muchos ti-

pos de estructuras, algunas de las cuales están expuestas a la acción de las aguas del mar. Estas estructuras actualmente aún se encuentran en excelentes condiciones.

Las puzolanas no se emplean hoy en este tipo de morteros, sino como aditivos del hormigón o en la fabricación de cementos puzolánicos que son mezclas de cemento Portland y el material puzolánico finamente molido. Se usan mezclas hasta con un 35 % de puzolana, en peso.

### 2.2.1. Clasificación

Las puzolanas atendiendo a su origen se pueden dividir en dos grandes grupos: naturales y artificiales.

#### I) Puzolanas naturales.

De acuerdo con R. Turriciani (1) las puzolanas naturales pueden clasificarse sobre la base de la naturaleza del constituyente que reacciona con el hidróxido cálcico. Según esto se dividirían en a) Vidrios volcánicos, b) Ceolitas o vidrios parcialmente ceolíticos, Tuffs puzolánicos, c) materiales ricos en sílice hidratada reactiva. Cada uno de estos grupos se considera a continuación.

##### a) Vidrios volcánicos.

Estos materiales están compuestos en su mayor parte por fase

vitrea con un porcentaje variable de minerales en forma cristalina inalterada o parcialmente alterada. Datos precisos de su composición y propiedades solo se tienen de las puzolanas italianas. Tavasci (2, 3) ha hecho un detallado estudio microscópico de las puzolanas de Segui y de Baccoli.

Haciendo una extracción selectiva con una solución de  $\text{ClH}$  al 20 % seguida con un tratamiento con  $\text{NaOH}$  al 10 % se solubiliza la mayor parte de la fase vítrea quedando en el residuo insoluble la fase cristalina y una pequeña parte de la fase vítrea.

De acuerdo con las hipótesis generalmente aceptadas, los vidrios volcánicos reactivos se formaron durante erupciones volcánicas explosivas. El magma fundido se pulverizó por la acción de los gases liberados en la explosión sufriendo a continuación un brusco enfriamiento que impidió la cristalización. Los gases disueltos en el magma produjeron en la solidificación una fina red de canales y burbujas.

Algunos autores (4) opinan que la reactividad de los vidrios también depende de la naturaleza de los gases liberados durante la solidificación. La presencia de alcalinos y alcalino-terreos puede afectar también la reactividad, porque estos cationes influyen en el grado de condensación de los poliedros de  $\text{Si-O}$  y  $\text{Al-C}$ . La presencia de los cationes alcalinos y alcalino-terreos al provocar estructuras más abiertas debe favorecer la reactividad.

- 9 -

Turriciani y Schippa (5) estudiando el efecto de los tratamientos térmicos en las puzolanas romanas encontraron que un tratamiento de 400°C durante 300 horas no afectaba su reactividad. Sin embargo, si las trataban a 75°C disminuía la reactividad y se hacían más compactas. Al cabo de 60 horas su densidad pasó de 2,35 a 2,7 g/cm<sup>3</sup>. Estos resultados indican que, en este tipo de puzolanas en que el componente activo es un vidrio, no se eleva su actividad con los tratamientos térmicos.

De este tipo de puzolanas existen en España algunas explotaciones en las zonas de acusado carácter volcánico (Gerona, Ciudad Real etc.) y sería fácil establecer muchísimas más.

b) Tuffs puzolánicos.

Son rocas generalmente de tipo alcalí-traquítico. Están formadas, generalmente, por una matriz de material zeolítico en la que están embebidos fragmentos de minerales del mismo tipo que los de las puzolanas vítreas. Los constituyentes principales de la matriz son minerales del tipo de la chavasita.

La génesis de este tipo de puzolanas ha sido investigada por Malquori y Sersale (6) y Sersale (7, 8) con resultados muy interesantes. Estos autores piensan que la formación de tuffs compactos o semi-compactos, puede atribuirse a un proceso de zeolitización de la fase vítrea activa contenida en materiales piroclásticos eyectados por los volcanes durante erupciones explosivas. Esta alteración es un proceso de automor



fismo producido por una acción hidrostática o neumatolítica. Sersale (8) ha reproducido en el laboratorio la transformación de material vítreo incoherente en zeolitas, mediante un tratamiento hidrotérmico. La experiencia la hizo con vidrios naturales y artificiales. Experiencias aún más concluyentes se han llevado a cabo con puzolanas de Flegrean.

Estos productos zeolíticos no se comportan con la cal como cambiadores de iones sinó que reaccionan con ella formando silicatos y aluminatos cálcicos hidratados.

c) Puzolanas con elevado contenido de sílice.

Los materiales naturales que pertenecen a este grupo son depósitos de diatomeas y rocas que representan probablemente el residuo silíceo de minerales que por acción de las aguas **perdieron** sus óxidos solubles.

Las diatomeas (9) son depósitos de sílice hidratada amorfa y finamente dividida que se formaron al sedimentarse los esqueletos microscópicos de una gran cantidad de variedades de algas acuáticas. Su riqueza en sílice puede llegar a alcanzar el 94%. A veces estos depósitos estan mezclados con arcilla, en cuyo caso se conocen con el nombre de Moler. El Moler incrementa su actividad con los tratamientos térmicos a causa de los cuales se descompone la fracción arcillosa.

Las puzolanas italianas de este tipo (10, 11) llegan a tener una

proporción de sílice del 87 %. El examen al microscopio muestra una matriz amorfa con pequeñas cantidades de cuarzo y feldespato más o menos alterado. El contenido en fase cristalina puede ponerse en evidencia por rayos X.

Los cementos fabricados con este tipo de puzolanas son más resistentes químicamente a la acción de las aguas agresivas que los fabricados con los otros dos tipos antes mencionados. Esta resistencia se atribuye a la formación de silicatos cálcicos muy insolubles, cuya razón  $\text{CaC}/\text{SiO}_2$  es muy baja. También se puede atribuir a su bajo contenido en alúmina reactiva.

## II) Puzolanas artificiales.

Las puzolanas artificiales son muy numerosas. Algunas como las arcillas calcinadas se fabrican ~~ex~~profeso y otras resultan como subproductos industriales. En los párrafos siguientes se estudiarán brevemente las más empleadas.

### a) Arcillas calcinadas.

Las propiedades puzolánicas de las arcillas calcinadas fueron conocidas ya en las primitivas culturas de la India, Egipto y Roma. Modernamente Vicat habla de ellas en sus memorias, pero fué Fremy el primero que dió datos concretos sobre las mismas.

Para activarlas se tratan térmicamente a temperaturas de 700 a 900°C. El mecanismo de la activación no está bien definido, estando

relacionado con las transformaciones que experimenta la sílice y la alúmina a estas temperaturas.

Para obtener buenas puzolanas por este procedimiento ha de tenerse en cuenta que tan importante como la temperatura es el tiempo que dura el tratamiento térmico.

En general, las distintas clases de arcillas y caolines presentan buenas cualidades puzolánicas después de un tratamiento térmico entre 700 y 800°C.

Las bauxitas presentan, también, características análogas.

b) Cenizas de la destilación de pizarras bituminosas.

En la industria de obtención de aceites minerales y carburantes, por destilación de pizarras bituminosas, se obtienen como subproducto cantidades enormes de cenizas.

En la Central de Puertollano, cuando estaba en pleno rendimiento, se producían más de 2.000 toneladas diarias de estas cenizas. En la escombrera (12) se podían observar dos tipos diferentes de materiales, uno constituido por piedras negruzcas, untosas al tacto y con elevado contenido de inquemados. Otro formado por piedras de color salmón claro, desprovistas de carbón y ricas en óxido férrico, que eran un producto de transformación de las anteriores por un proceso de meteorización.

El comportamiento puzolánico de la variedad clara es excelente (12).

c) Cenizas.

De este tipo de materiales cabe hacer dos grandes grupos, las cenizas de hogar y las cenizas que arrastran los gases de combustión y que se recogen por medios diversos en los conductos de humos.

De las últimas, por su interés como materiales puzolánicos, se destacan las denominadas cenizas volantes. Estas se definen en la norma ASTM-C-379/56T, como residuos finamente divididos que resultan de la combustión del carbón, pulverizado, que arrastran los gases procedentes de las calderas de las centrales termoeléctricas.

La composición química, de las cenizas en general, varía ampliamente y depende, naturalmente, de las características del carbón del cual proceden y del tratamiento térmico que sufren en la combustión de dicho carbón. Normalmente las cenizas usadas como aditivos puzolánicos son altas en sílice, bajas en cal y con una proporción variable de sesquióxidos. El análisis químico muestra una gran semejanza entre las cenizas de carbón y las arcillas, aunque difieren bastante a causa del distinto tratamiento térmico.

Generalmente el comportamiento de las cenizas como aditivos puzolánicos es muy bueno, pero el de las cenizas volantes es extraordinario.

## 2.3. REACCIONES ENTRE EL HIDRÓXIDO CÁLCICO Y LAS PUZOLANAS.

### 2.3.1. Generalidades

Consisten, principalmente, en la combinación de hidróxido cálcico con la sílice y la alúmina activa de las puzolanas.

Se estudian en suspensiones acuosas de mezclas cal-puzolana o bien, con estos materiales mezclados, en forma de mortero.

En suspensión las puzolanas combinan cantidades de cal apreciable, en periodos de tiempo relativamente cortos. Los productos de reacción se pueden caracterizar por rayos X, especialmente las fases hidratadas que contienen  $Al_2C_3$ .

Cuando la reacción se efectúa en forma de mortero, la caracterización de los productos, por rayos X, es mucho más difícil debido a la poca cantidad en que se presentan y al pequeño tamaño de sus cristales. Los mejores resultados se han obtenido, separando por flotación, con líquidos pesados, la fase hidratada y la puzolana que no ha reaccionado, sometiendo los productos así aislados a un estudio difractométrico.

La sílice y la alúmina activas se determinan generalmente por el método de Florentin (13). Este método se basa en la diferente solubilidad en ácido clorhídrico, de densidad 1.2, de la puzolana tratada y de

20

sus productos de reacción con el hidróxido cálcico. Se admite generalmente (14) que los resultados obtenidos por este método solo tienen una validez relativa.

La reacción de las puzolanas con la cal va acompañada de una liberación de álcalis, si éstos se hallan en la fracción activa de la puzolana. Rio (15,16) señala que la velocidad de liberación de álcalis viene **dada** por la razón cal/puzolana, por la temperatura y por la finura de molido.

### 2.3.2. Productos de reacción

Los datos que se tienen para las distintas puzolanas coinciden en señalar la formación de un silicato cálcico hidratado del tipo de la tobermorita. La razón  $\text{CaC}/\text{SiC}_2$  del silicato formado depende de la concentración de cal en solución, y varía de 0,8 a 1,5; sin embargo, a pesar de este amplio intervalo, propiedades tales como la densidad, el índice de refracción y el diagrama de rayos X, permanecen prácticamente constantes. Esto determina que sea muy difícil su identificación en los morteros. Hoy en día, la microsonda de Castaing permite su identificación, aun en pastas de cemento, si éstas cumplen ciertas condiciones.

Los productos formados por la alúmina no están tan bien ~~de~~finidos; unas veces se forma ~~una~~ aluminosilicato cálcico hidratado del tipo de la gehlenita ( $\text{C}_2\text{ASH}_2$ ) y otros una aluminato cálcico, generalmen

te  $C_4AH_x$ . Normalmente, el producto formado, cuando se curan probetas de mortero a temperatura ambiente, es el  $C_4AH_x$ . La ausencia de  $C_2ASH_8$  en los morteros, seguramente, está relacionada con su mecanismo de formación.

Recientemente, Celani, Collepari y Rio (20), estudiando la acción de hidróxido cálcico sobre las puzolanas y cenizas han puesto de manifiesto que las puzolanas altas en  $SiO_2$  dan productos de reacción de menor solubilidad que las ricas en  $Al_2O_3$ .

Estas puzolanas silíceas en contacto con soluciones de  $CaC$  rebajan su concentración hasta valores próximos a  $0,0022 M/l$  que corresponden a la cal en solución en el equilibrio mono-variante del sistema Cal-Sílice-agua en la zona del diagrama en que coexisten la sílice-silicato cálcico hidratado (CSH) y la fase líquida (21) (22).

Según Celani, Collepari y Rio (20), son de gran interés las definiciones de tenacidad y capacidad puzolánica.

Definen la capacidad como la cantidad de cal que fija una puzolana por unidad de masa y la tenacidad la relacionan con la insolubilidad de los productos que forma. Naturalmente, una puzolana será tanto más tenaz cuanto menos soluble sean los productos que forma al reaccionar con el hidróxido cálcico.

Cuando en las suspensiones o en los morteros están presentes yeso o cloruro cálcico se forman, además de las especies anteriormente mencionadas, otras resultantes de las reacciones de la alúmina con estos nuevos productos.

Si se añade yeso a una suspensión acuosa de hidróxido cálcico y puzolana, se forma rápidamente ettringita, la cual se transforma en monosulfato si la cantidad de yeso es insuficiente o si se retira éste de la suspensión, cuando todavía hay hidróxido cálcico capaz de reaccionar con la alúmina.

La naturaleza de la fase cuaternaria formada, depende de las razones iniciales  $\text{CaC}/\text{CaSC}_4$  y  $\text{CaSC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En los casos en que la cantidad de yeso es suficientemente baja coexisten el monosulfato y el  $\text{C}_4\text{AH}_x$ .

Primero Parissi (16) y más tarde Turriziani y Schippa (17) encontraron que cantidades de yeso hasta un 5 o 6 por ciento en peso de puzolana aumentaban considerablemente la resistencia a la compresión de las probetas hechas con mortero de cal y puzolana, sin embargo, una cantidad de yeso superior tornaba frágiles a las probetas las cuales dejaban de ser coherentes para cantidades todavía mayores de yeso.

El aumento de resistencia a la compresión se atribuye a la formación de cristales de ettringita en forma de agujas que actúan como un fuerte esqueleto. La falta de cohesión también se puede explicar por la formación de estos cristales ya que, con un exceso de yeso, éstos se siguen formando después que el mortero ha adquirido sus dimensiones internas, y al ser disruptivos lo destruyen y vuelven incoherentes.



Con cloruro cálcico se forman productos distintos según que su concentración sea mayor o menor del 3 %.

En el primer caso se forma cloro aluminato monocálcico hidratado y en el segundo, productos pertenecientes a la solución sólida  $C_4AH_{13} - C_3A \cdot Cl_2Ca_8H_2C$ .

Dado el carácter zeolítico en mayor o menor grado, de las puzolanas, cabría pensar que sus reacciones con hidróxido cálcico serían, al menos en parte, reacciones de cambio iónico. Sin embargo, Sersale y Sabatelli (18) (19) demuestran que para los tuffs y puzolanas zeolíticas, tanto por la cantidad de cal combinada, como por los diagramas de rayos X de los productos formados, las reacciones no pueden ser de cambio iónico. Los productos de reacción son silicatos cálcicos y aluminatos tetracálcicos hidratados, que nada tienen que ver con la primitiva estructura del material.

## 2.4. CEMENTOS PUZOLANICOS

### 2.4.1. Generalidades

Los cementos puzolánicos se pueden definir como mezclas perfectamente homogeneizadas de cemento Portland y puzolana finamente molida. Para conseguir la homogeneización, que es el punto clave de la elaboración, dada la diferencia de dureza del clinker y la puzolana,

es conveniente no hacer la ~~molienda~~ conjunta de ambos materiales.

La proporción de puzolana añadida, cuando ésta es de buena calidad, oscila entre un 25 y un 35 %.

Generalmente, se estima que la cantidad más conveniente es un 25 %.

#### 2.4.2. Reacciones de hidratación de los cementos puzolánicos.

Durante la hidratación de los cementos puzolánicos se desarrollan dos procesos diferentes. Por una parte, se producen las reacciones de hidratación de los elementos que constituyen el cemento Portland y, por otra, la parte activa de la puzolana reacciona con la H. C liberado en la hidratación del cemento Portland, como ya se ha indicado.

Resulta, pues, evidente que los productos de hidratación de un cemento portland y de su cemento puzolánico no son iguales. Difieren fundamentalmente en el contenido de hidróxido cálcico y en la cantidad y composición de los silicatos cálcicos formados.

Se ha confirmado parcialmente por investigaciones hechas sobre pastas de cementos puzolánicos con rayos X (23) que las líneas que presentan los diagramas a 3,06, 2,82 y 1,83  $\overset{\circ}{\text{Å}}$  son las mismas que la de  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  y cemento portland. Esto no significa que la razón  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de los silicatos cálcicos formados en cada caso sea la misma, pues, como ya se dijo anteriormente, esta razón puede variar

sin que se modifique el diagrama de rayos X.

Un hecho interesante puesto en evidencia de forma indudable por investigaciones microscópicas muy elegantes (23) siguiendo la técnica empleada por Brownmiller (24) en pastas de cemento, es que la reacción del hidróxido cálcico y la puzolana es esencialmente de su perficie, y, por este motivo, es muy probable que las capas exteriores formen silicatos cálcicos hidratados más básicos que los de las capas profundas (25). Este hecho está de acuerdo con el experimento de Van der Burgh (26) que demuestra que la difusión de iones cálcicos se difi- culta mucho al aumentar el espesor de la capa de silicato y que, para espesores de C, 5 mm. se anula totalmente.

Se demuestra cualitativamente que el contenido en hidróxido cálcico disminuye, pues sus líneas características de 4,9 y 2,62 Å<sup>o</sup> son de menor intensidad en los cementos puzolánicos que en los ce- men tos portland del mismo clinker, curados en las mismas condiciones y du- rante periodos de tiempo iguales. Sin embargo estas líneas siguen siendo perceptibles en pastas de cementos puzolánicos curadas durante 6 años.

En las pastas de los cementos puzolánicos fabricados con puzolanas altas en alúmina, los diagramas de rayos X muestran, además, las líneas características del  $C_4 AH_x$ . Cuando la cantidad de yeso en el cemento es superior a la óptima, también aparecen en los diagramas

las líneas características de la ettringita. Es significativo que, en los diagramas de las pastas del mismo cemento portland con exceso de yeso, estas líneas no aparecen.

Referente a las líneas del monosulfato y de la serie de los hidrogranates los datos de la bibliografía parecen indicar que aparecen o no, dependiendo de factores tales como el tiempo y temperatura de curado, la razón agua/cemento, la historia técnica del clinker, etc.

#### 2.4.2. Resistencia al ataque del sulfato cálcico

En los cementos puzolánicos la resistencia al ataque del sulfato cálcico se determina ordinariamente por el método de Anstett (27). El método consiste en esencia en la medida de la expansión de una probeta cilíndrica fabricada con un 50 % de yeso y un 50 % de la pasta hidratada del cemento puzolánico a ensayar. La pasta de cemento puzolánico se prepara con una razón agua/cemento de 0,5 ; se cura en agua durante 28 días, y finalmente se seca a 40°C en atmósfera exenta de  $CC_2$ . Esta pasta seca se mezcla con el yeso y se muele hasta que pase por el tamiz de 900 mallas/cm<sup>2</sup>. Al material así pulverizado se le aña de agua destilada y la pasta plástica obtenida se pasa a un molde cilíndrico y se le somete a una presión de 20 K/cm<sup>2</sup> durante un minuto. La probeta así obtenida se cura en atmósfera húmeda y dentro de una caja cerrada. En estas condiciones, se considera que el cemento posee

resistencia al ataque del sulfato cálcico si el diámetro de la probeta en incrementa en menos del 1,3 %, después de 90 días de curado.

Como las condiciones del ensayo son muy severas y no se dán nunca en la práctica, ocurre frecuentemente que, cementos que no cumplen este ensayo se comportan francamente bien sometidos al ataque de medios muy agresivos.

Resulta muy interesante relacionar la expansión obtenida con el grado de sulfatación del cemento. Se han empleado para ello distintos métodos, de los cuales, los más interesantes, son los basados en la extracción del yeso que no ha reaccionado.

Se han hecho investigaciones muy interesantes (28) (29) relacionando estos dos datos con la razón sílice/alúmina activas determinados por el método de Florentin, de las puzolanas empleadas como adición, en la fabricación del cemento ensayado. Los resultados de estos trabajos muestran que se pueden conseguir cementos resistentes a los sulfatos, aún empleando clinkers altos en  $C_3S$ , si la puzolana que se adiciona es buena tiene razón sílice/alúmina activas suficientemente alta, en total acuerdo con los resultados de A. Celani, M. Collepari y A. Rio (20).

### 3. M A T E R I A L E S

#### 3.1. CRITERIOS DE SELECCION.

En la elección de materiales se tuvo en cuenta que la finalidad primordial del trabajo era el mejor conocimiento de los conglomerantes de adición que pueden fabricarse con los cementos y las adiciones que pueden hallarse o producirse en la geografía de nuestro Pais. Paralelamente se orientó la elección de manera que el número de variables cuyo efecto pudiera estudiarse fuera lo más amplio posible, usando el menor número de especies.

Los materiales elegidos fueron tres cementos, dos puzolanas naturales, tres cenizas volantes y una escoria de horno alto. Los cementos fueron de tres procedencias geográficas diferentes y ampliamente separadas; uno fué facilitado por una fábrica levantina, otro por una fábrica de la región centro y el tercero por una fábrica de San Sebastian. Al tiempo que su diferente procedencia geográfica, se procuró que su composición potencial fuera también diferente, para incluir esta variable en este estudio.

En la elección de las puzolanas se siguió los mismos criterios que para los cementos. Así, se eligió una puzolana traquítica, de origen volcánico, de la provincia de Ciudad Real y un tuff de las Islas Canarias. No fué posible incluir una puzolana natural alta en sílice, como se hubiera deseado, porque se encontraron dificultades en su adquisición.

De las puzolanas artificiales se consideraron solo las cenizas volantes, por ser las que actualmente presentan mayor interés técnico y económico. En su elección se procuró que tuvieran granulometría y composición diferente, ya que son estos los factores que se pensó, de acuerdo con la bibliografía, que tenían mayor influencia. Finalmente, se eligió una escoria de horno alto, para comparar su comportamiento con el de las adiciones puzolánicas.

### 3.2. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

Todos los materiales se han sometido a una amplia serie de análisis y determinaciones, con el fin de llegar al conocimiento más exacto posible de su composición y estructura. Los ensayos pueden dividirse en dos grandes grupos, uno con los incluidos en el "Pliego Oficial de Condiciones para la recepción de conglomerantes hidráulicos para las obras de carácter oficial", y otro con los que no están incluidos en el mencionado Pliego. Comprende este último casi todos los análisis instrumentales de que se dispone en el Laboratorio Central de Ensayos de Materiales de Construcción, así como algunos ensayos especiales, para el conocimiento de los materiales en algún determinado aspecto.

Los detalles de los métodos se describen en el apartado de Técnicas y en los correspondientes apéndices.

#### 4. T E C N I C A S   E X P E R I M E N T A L E S

En este apartado se describe la preparación de cementos mixtos y el conjunto de ensayos realizados para caracterizar los materiales y para estudiar las reacciones de hidratación de los cementos mixtos fabricados con ellos. Así mismo, se comentan y describen brevemente los métodos más utilizados en la actualidad para valorar el carácter puzolánico de una adición. Finalmente, se señala los empleados en este trabajo.

##### 4.1. FABRICACION DE CEMENTOS.

Como los valores de la cal liberada y en solución así como los de las resistencias mecánicas son funciones complejas que dependen de un gran número de variables, se ha estudiado solamente la influencia de las que se han estimado más importantes, manteniendo el resto constantes. Las variables estudiadas fueron la naturaleza de la adición, la proporción de la misma, el tiempo, la superficie específica de la adición y la naturaleza del cemento. El resto de las variables tales como el agua de amasado, árido empleado, temperatura de curado, condiciones de curado etc. se mantuvieron constantes. Para estudiar la influencia de las variables indicadas fué preciso preparar una amplia variedad de cementos mixtos.



Estos cementos se dosificaron con un error menor que 1/1000 y la homogenización se llevó a cabo en un molino rotatorio, con bolas de caucho blando, durante dos horas. Se comprobó la homogenización por un ensayo de uniformidad de color y por una dosificación de sulfatos en tres muestras diferentes.

La cantidad preparada fué suficiente para efectuar todos los ensayos previstos, tanto químicos como mecánicos.

#### 4.1.1. Cementos binarios con diferente proporción de adición

Por cada cemento y adición se han preparado los siguientes conglomerantes binarios

<u>Conglomerante binario</u>	<u>% cemento</u>	<u>% de adición</u>
90-10	90	10
80-20	80	20
70-30	70	30
60-40	60	40
50-50	50	50

Por consiguiente, como se partió de tres cementos y seis adiciones, el número de mezclas binarias preparadas fué 90, que unidas a las tres correspondientes a los cementos sin adición, totalizan 93 cementos.

#### 4.1.2. Cementos binarios con adición de superficie específica diferente

Estos cementos se fabricaron utilizando como cemento base, únicamente, el portland de Cementos Rezola. Las adiciones se molieron cuando fué posible, a tres finuras diferentes. Las mezclas se hicieron en la proporción 70/30.

Las adiciones y finuras empleadas fueron las siguientes:

<u>Material</u>	<u>s.e. Blaine cm<sup>2</sup>/gr.</u>
Puzolana de Canarias	1.700; 6.400
Puzolana de Ciudad Real	1.522; 3.180; 6.500
Ceniza ENESA 72624	1.446; 2.950; 5.812
Ceniza ENESA 72660	1.600; 3.000; 6.350
Ceniza ENSIDESA	9.000
Escoria ENSIDESA	1.954; 2.731; 4.120

Por tanto se fabricaron 15 cementos diferentes.

#### 4.2. TECNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACION DE LCS MATERIALES.

##### 4.2.1. Ensayos del Pliego de Condiciones para la recepción de conglomerantes hidráulicos en obras de caracter oficial

Estan incluidos en este grupo los siguientes ensayos: peso específico real, finura de molido, estabilidad de volumen, fraguado, resis-

tencia del mortero normal, análisis químico y superficie específica Blaine. El Estado, a través de su medio oficial de información B.C.E. (29), describe y fija perfectamente las condiciones de cada uno de estos ensayos, por lo que se ha considerado innecesario hacer una descripción de los mismos.

La mayoría de estos ensayos, son comunes para cementos y adiciones sin embargo hay una parte de ellos que son específicos de los cementos y que naturalmente, solo se han aplicado a ellos. Estos ensayos específicos del cemento son, fraguado, estabilidad de volumen y resistencia del mortero normal. Los dos últimos también se usan en el estudio de las pastas de los cementos mixtos, empleándose con este fin en este trabajo.

#### 4.2.2. Superficie específica Wagner y distribución granulométrica

Esta técnica se puso a punto para este trabajo y se han introducido en ella algunas modificaciones y refinamientos que mejoran sensiblemente la precisión y reproducibilidad de los resultados, por este motivo se explica a continuación con algún detalle

##### I) Fundamentos del método.

El método, desarrollado por Wagner (30) y generalizado y criticado por States (31), es quizá, de los métodos ópticos empleados en

la determinación de tamaño de partículas y superficie específica de materiales finamente divididos, el más utilizado. No da valores absolutos pero sus medidas son bastantes reproducibles. Actualmente, ninguno de los multiples métodos desarrollados para medir superficies específicas ha logrado salvar esta dificultad; todos los métodos dan valores relativos.

La hipótesis simplificativa, que se hace para abordar el problema es suponer que las partículas de forma irregular se comportan como esferas, de su misma densidad que cayesen en el seno de un líquido con igual velocidad que ellas. Naturalmente, el diámetro de las partículas que se calcula por este método, es el diámetro equivalente, y no el diámetro real, asimismo, la superficie calculada no es la de las partículas sino la de las esferas equivalentes a ellas.

Basándose en esta hipótesis, en la ley de Stokes y en una ley deducida empíricamente por Wagner, que relaciona el factor de transmisión luminosa de una suspensión con la superficie del sólido suspendido, según la ecuación  $I_d = I_0 \exp. \left(-\frac{S_d}{C}\right)$  en la que,

$S_d$ ; superficie, en  $\text{cm}^2/\text{gr.}$ , de las partículas cuyo diámetro es menor que "d".

$I_0$ ; medida de la transmisión del medio dispersante, en unidades convencionales.

$I_d$ ; medida de transmisión de la suspensión en las mismas unida

des que  $I_0$  hecha a un tiempo y a una distancia de la superficie determinados.

C; constante propia de cada material que depende del poder reflectante, transparencia, forma geométrica y tamaño de las partículas.

Para simplificar el problema, se supone, sin embargo, que C no depende del tamaño de las partículas.

Se deducen unas expresiones que permiten el cálculo de la superficie específica y de la distribución granulométrica.

## II) Aparato.

En el diagrama de bloques de la figura 1 y en la fotografía de la figura 2 se puede apreciar que el sistema consta de las siguientes partes.

a) Un transformador que baja la tensión de fase de la red, de 130 a 115 V., que es la tensión de alimentación del estabilizador y del registrador.

b) Transformador - estabilizador.

Con el se consigue una alimentación uniforme para la bombilla del turbidímetro, de manera que la potencia luminosa emitida sea constante.

c) Turbidímetro.

Este aparato fabricado por la firma comercial Cenco, consta

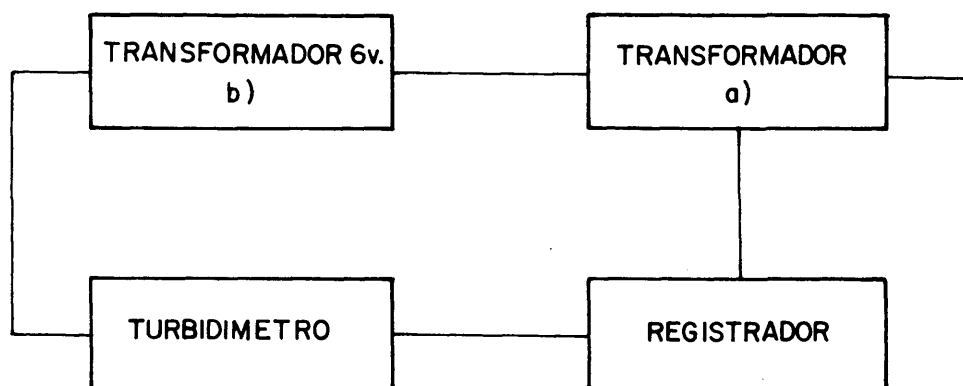


DIAGRAMA DE BLOQUES

FIG. I

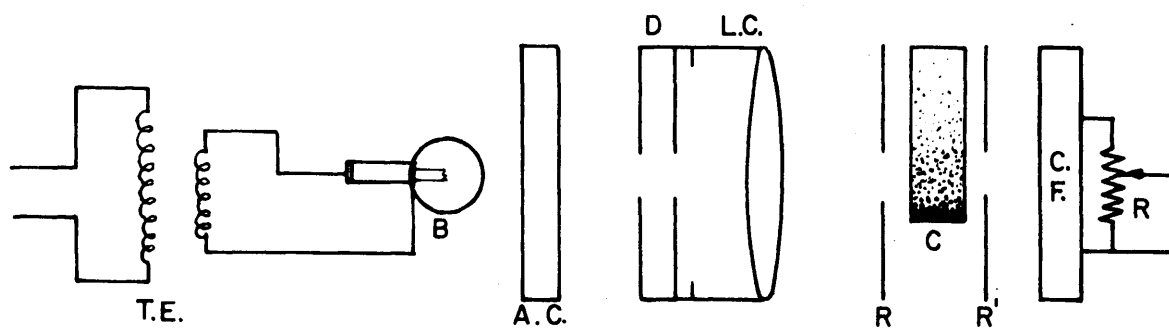


FIG. 3



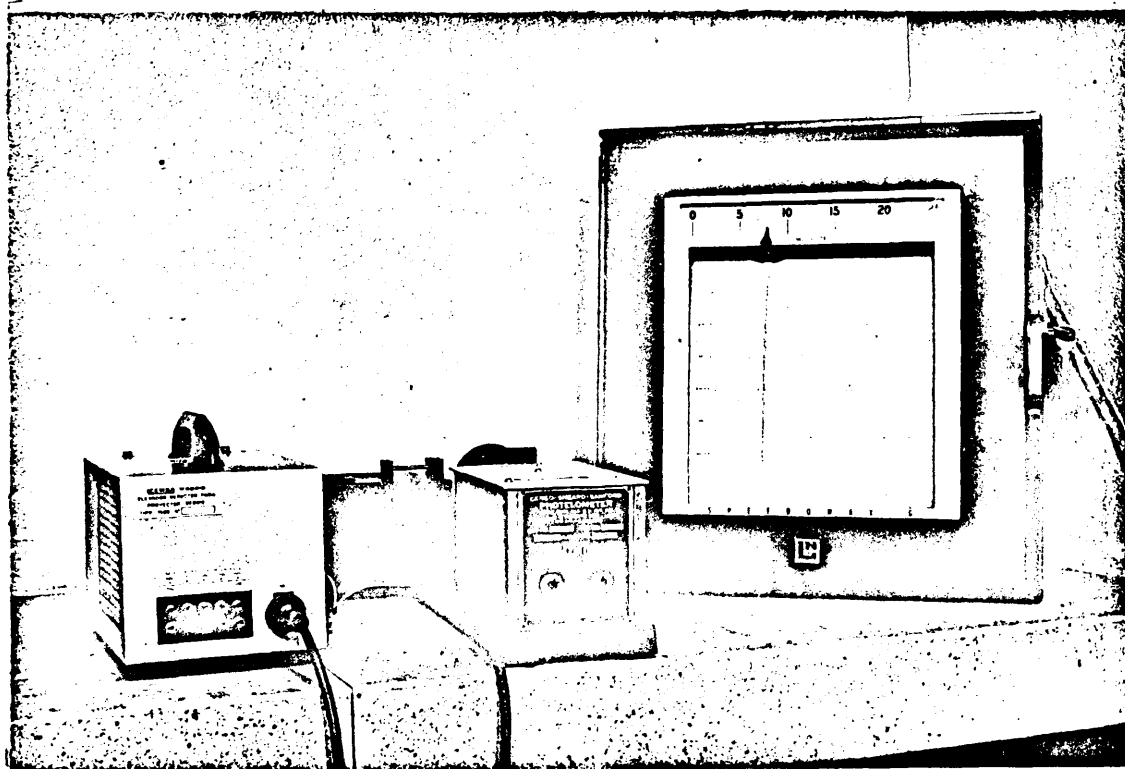


FIG.- 2





esencialmente de una fuente luminosa constante, recipientes adecuados para colocar el líquido dispersante y la dispersión, un diafragma , una célula fotoeléctrica y un reostato, según puede verse en la figura 3.

d) Sistema indicador registrador.

Este aparato marca sobre un papel, que se mueve con una velocidad constante y conocida, las variaciones de voltaje de la célula fotoeléctrica . La incorporación de este sistema, es una innovación original que dá al método una gran reproducibilidad y precisión.

III) Procedimiento operatorio .

a) Se conecta el transformador a la red y se cierran todos los interruptores del registrador y del turbidímetro, salvo el interruptor del motor que mueve el papel del registrador, que se deja abierto.

b) Se toma un célula de absorción, bien limpia, y se ponen en ella 13 ml de butanol, medidos con una bureta que aprecie, al menos, 0.05 ml., se añade una gota de ácido oléico que actúa como medio dispersante, y se coloca en el turbidímetro . En el método original se emplea keroseno, sin embargo, su sustitución por butanol, que tiene una viscosidad un 70 % mayor a 20°C, hace que se dispersen más los tiempos de medida y aumente la exactitud.

c) Con el diafragma abierto en la posición que marca 2 cm., se mueve el reostato hasta que el registrador señala aproximadamente

25 mV. (fondo de la escala), después moviendo el diafragma se lleva el indicador exactamente a 25 mV.

d) Transcurrida una hora, tiempo de estabilización del aparato, se reajusta el indicador a 25 mV., moviendo el diafragma.

e) Se toma la célula de absorción que previamente se había llenado y colocado en el turbidímetro, se pone una cantidad de muestra tal que la primera lectura esté comprendida entre el 30 y el 40 % de la escala y se agita durante un minuto.

f) Se pone la célula en el turbidímetro y se conecta simultáneamente el interruptor del motor del papel (tal coincidencia es muy importante, siendo además preciso marcar la posición de la pluma en el papel porque este es el origen de tiempos).

#### IV) Cálculo.

a) Se calculan los tiempos, para los diámetros equivalentes de partículas que se desean, aplicando una forma modificada de la ley de Stokes.

$$t = \frac{18 \cdot h \cdot 10^8}{(P_1 - P_2) g d^2}$$

en la que

t; es el tiempo, en segundos, que tardan las partículas de diámetro "d" micras en caer desde la altura h.

h; distancia en cms. desde la superficie del líquido dispersante a la rendija.

$\mu$ ; Viscosidad en poises, del líquido dispersante.

$P_2$ ; densidad en gramos / cm<sup>3</sup> del líquido dispersante.

$P_1$ ; densidad en g/cm<sup>3</sup> de las partículas que se dispersan.

g; aceleración de la gravedad, en cm/sg<sup>2</sup>.

d; diámetros, en micras, que se consideran (en este caso se han tenido en cuenta para todos los materiales los diámetros que normalmente se usan para los cementos, esto es 60, 55, 50 ..... 15, 10, 7, 5).

La fórmula deducida para determinar la superficie específica viene dada por la expresión

$$S = \frac{1.200 \ r}{P_1} \times \frac{(\log I_0 - \log I_m)}{(\sum d \log I)}$$

En ella el sumatorio del denominador es una abreviatura de la expresión

$$(\sum d \log I) = \left\{ \sum_{z=0}^{z=m} (d_z + 1 - d_{z-1}) \log I_z \right\} - d_m \log I_m$$

en la que  $d_{-1}$ ,  $d_0$  y  $d_m + 1$  se hacen arbitrariamente igual a 0. En estas expresiones, r es el % de muestra que pasa por el tamiz Nº 325 de las normas ASTM e  $I_d$  es la intensidad de luz, medida en unidades arbitrarias, que nos dá el turbidímetro. El resto de las letras tiene igual significado que el establecido anteriormente.

El porcentaje en peso ( $I_x$ ) sobre el total de la muestra de partículas que tienen un diámetro menor que  $d_x$  micras, viene dado por la fórmula

$$Y_x = r \left\{ \frac{\left\{ \sum_{z=0}^{z=x} (d_z + 1 - d_z - 1) \log. I \right\} - dx \log. I_x}{\left\{ \sum d \log. I \right\}} \right\}$$

En el denominador el sumatorio tiene el mismo valor que el que se indicó anteriormente en la fórmula de la superficie específica.

En el numerador, también de una manera análoga que la indicada para la superficie específica,  $d-1$ ,  $d_0$  y  $dx + 1$  se hacen arbitrariamente igual a cero.

Los valores de los datos y de las expresiones se agrupan, como se muestra en el apéndice en forma de tabla para facilitar el cálculo y ordenar los resultados.

#### 4.2.3. Difracción de rayos X

El empleo de esta técnica, en el estudio de cenizas y puzolanas, es de uso normal. En la bibliografía se muestran numerosos trabajos tales como los de Mets (33), Simonds (34), Yamaguchi (35) Leonard (36) y Turriciani (37) etc. En todos ellos se pone en evidencia la dificultad que existe para obtener buenos difractogramas. Las causas fundamentales son la abundancia de compuestos de hierro que tienen normalmente

las muestras, los cuales provocan un gran ruido de fondo, y la presencia de carbón residual en las cenizas.

No obstante, los resultados que se obtienen con este método son muy interesantes.

#### 1) Descripción del equipo utilizado.

Es un difractómetro "Norelco" fabricado por la firma comercial Philips. El aparato consta de una unidad generadora de rayos X "Norelco", tipo 12046, refrigerada por agua. Dicha unidad incluye, en una consola blindada, un transformador capaz de suministrar 50.000 V. en C.C. y dos válvulas rectificadoras, todo ello sumergido en un baño de aceite; un estabilizador de intensidad y una torre vertical con cuatro ventanas a  $90^\circ$  para la inserción del tubo de rayos X. Un goniómetro automático de gran precisión permite explorar la zona angular requerida con velocidades que pueden variar entre  $1/8$  y  $2^\circ$  sexagesimales por minuto, con sensibilidad Bragg de  $1/100^\circ$ .

Un panel electrónico recibe los impulsos captados por el contador que va montado sobre el brazo del goniómetro y los envía a un registrador automático. La escala del registrador puede marcar los impulsos de fotones X con sensibilidad variable, de forma que la pluma se desplaza hasta un punto máximo con un número de cuentas variables entre  $1 \times 10^2$  y  $5 \times 10^5$  cuentas/sg. La constante de tiempo del aparato puede variar entre 0,5 y 16 sg.

Finalmente, un estabilizador especial de tensión, suministra la energía, a 220 V., necesaria para el normal funcionamiento de la instalación.

Las fotografías de las figuras 4 y 5, muestran el conjunto de aparatos del equipo utilizado.

## II) Preparación de muestras.

Las muestras se han estudiado por el procedimiento de Debye-Scherrer, pulverizando finamente los materiales a estudiar, después de desecados en la estufa a 110°C.

Para reducir las cenizas a polvo fino se ha utilizado un molino de bolas, de tipo vibratorio, en el que la carga se deposita en el interior de un recipiente cilíndrico con extremidades semiesféricas, de 53 mm. de diámetro, por 90 mm. de altura, cargado con 5 bolas de acero de 8 mm. de diámetro, dos de 9,5 mm. y una de 11,8 mm.

El molino, accionado por un motor de 1/10 H.P., se ha hecho funcionar en cada caso durante una hora con una carga de 5 gr. de cenza.

Los materiales así molidos, poseen un tamaño medio de grano de 15 a 20 micras, resultando muy aptos para la difracción de rayos X.

Mediante un portamuestras ideado en el Laboratorio Central, se han preparado comprimidos cilíndricos de 17 mm. de diámetro por 2 mm. de espesor. El dispositivo consiste, en esencia, en un cilindro

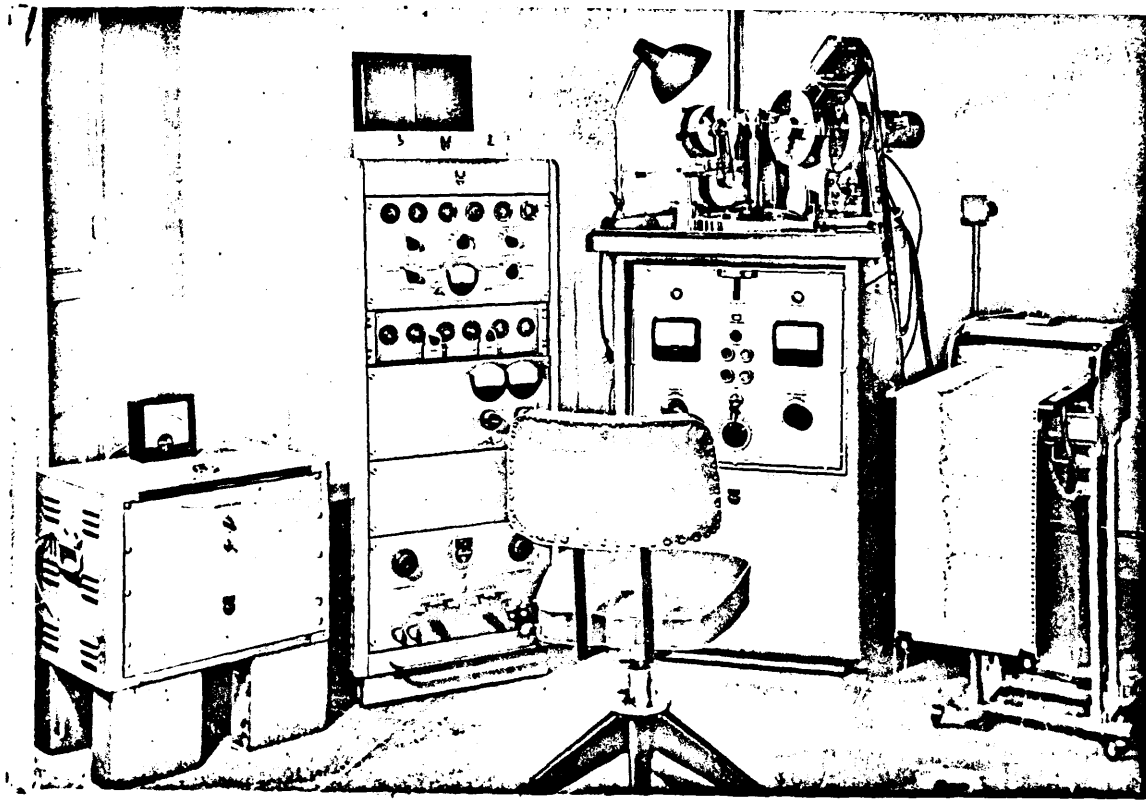


FIG. 4

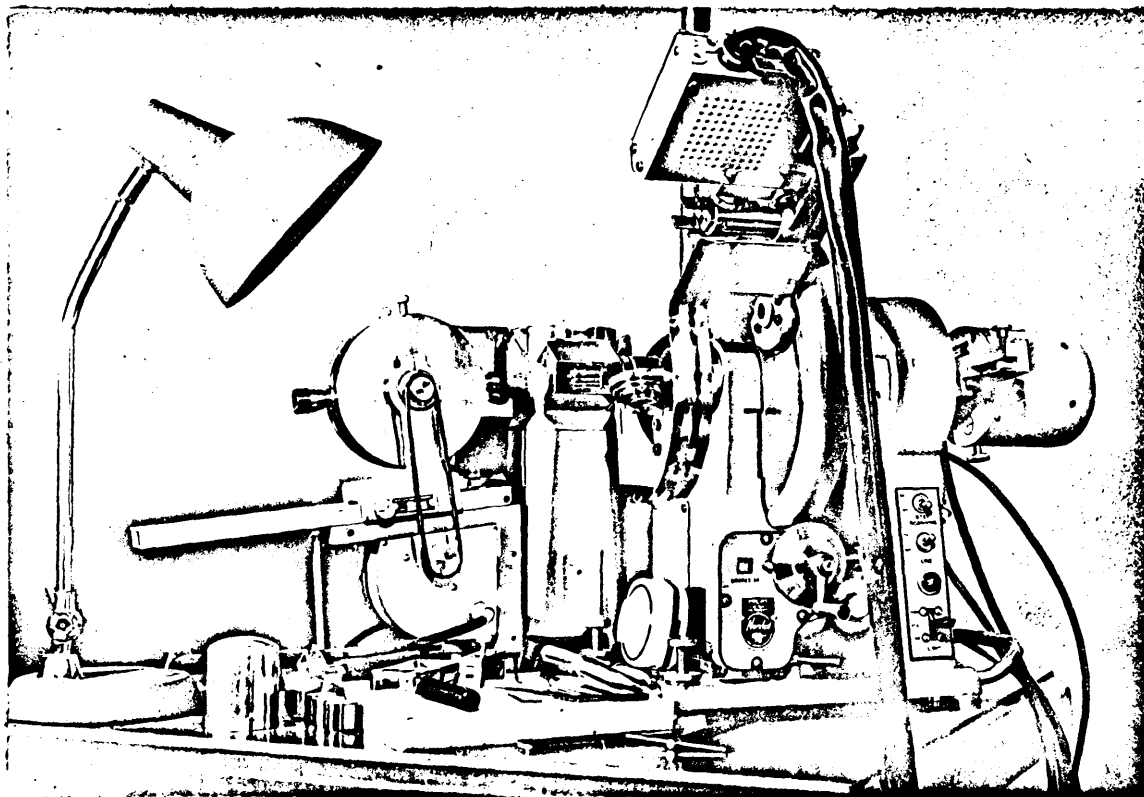


FIG. 5





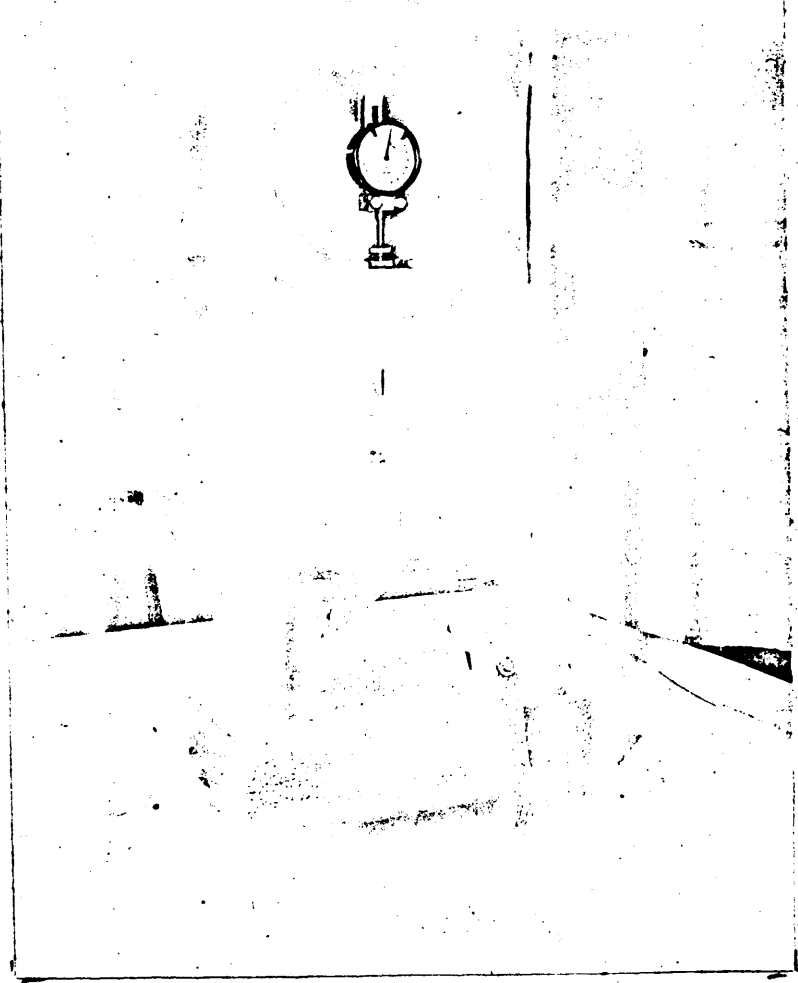


FIG . 6

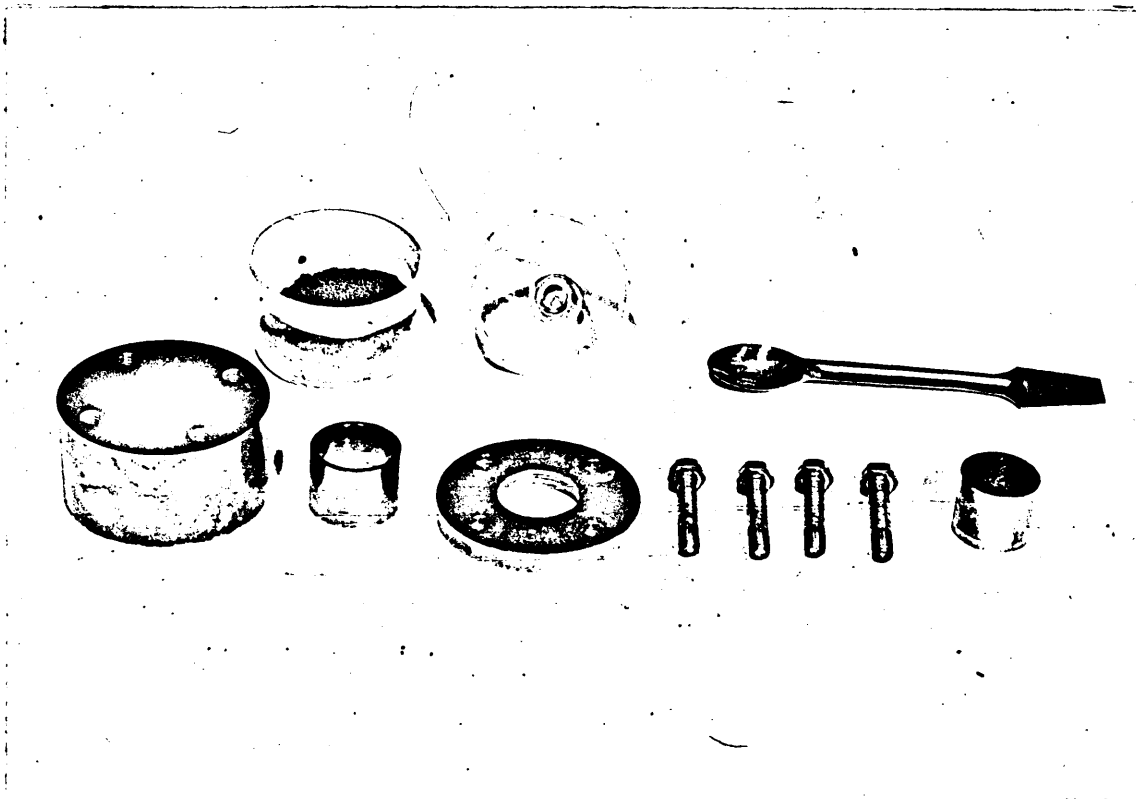


FIG. 7



abierto por sus dos bases que apoya una de ellas sobre una placa de acero pulimentado, por el otro extremo, abierto, se introduce el polvo y se comprime luego con un émbolo de acero. Una vez conseguida la presión deseada se fija el émbolo mediante un prisionero y se retira la placa base. La muestra, así obtenida, presenta una superficie plana y brillante. El conjunto de la misma, formado por el cilindro y el émbolo se lleva al difractómetro, no existiendo de este modo el peligro de que la muestra se rompa o se deforme al montarla en el eje del goniómetro.

En las fotografías de las figuras 6 y 7 puede verse este dispositivo, así como la prensa utilizada la cual puede ejercer una fuerza máxima de 2.000 Kg/cm<sup>2</sup>.

La cantidad de muestra utilizada para preparar las pastillas fué en todos los casos de 1,5 gr. y la presión que se dió fué de 30 Kg/cm<sup>2</sup>.

### III) Condiciones de trabajo.

Se empleó un anticátodo especial de cobre de 2 Kw con una intensidad de 38 mA y un voltage de 45 KV.

La exploración se realizó con una velocidad de goniómetro de 1/40 Bragg/minuto, siendo la sensibilidad del panel electrónico variable según los casos. La velocidad del papel en el registrador fué de 1/2 pulgada/minuto suficiente para permitir la lectura de la posición angular de los máximos de difracción con la precisión necesaria.

#### 4.2.4. Microscopía óptica

El estudio de los materiales por esta técnica se ha hecho para los cementos siguiendo la técnica de luz reflejada y para las adiciones y cementos usando suspensiones del material pulverizado como los utilizados en los ensayos químicos y mecánicos. Se consiguió así llegar al conocimiento morfológico de los materiales empleados.

##### I) Descripción del equipo empleado.

Se usó un fotomicroscopio Pol, de la firma Zeiss, con equipo de luz reflejada, provisto de cámara fotográfica automática con célula fotoeléctrica y equipo de control normal. Con este microscopio se puede trabajar con luz polarizada, tanto en la técnica de transmisión como en la de reflexión. Dispone el instrumento, para cada una de las técnicas, de cinco objetivos Pol, provistos de un sistema telescópico que evita puedan dañarse en la operación de enfoque. Dispone, además, de un sistema Optobar que permite incrementar el aumento por los factores 1.25; 1.6 y 2 con lo que es posible obtener microfotografías con un aumento total de 2.500 x.

##### II) Preparación de muestras y condiciones de trabajo.

En todos los casos se hicieron dispersiones en xilol al 1 % del material original, tal como se empleó en la fabricación de los cementos

binarios que diferían en la proporción de adición.

La magnificación, también en todos los casos, fué de 150 x y la película usada la Panatomic x fabricada por la firma comercial Kodak.

#### 4.2.5. Análisis Térmico Diferencial

La caracterización de materiales tan complejos como los cementos o las adiciones puzolánicas requieren todas las técnicas apropiadas a fin de concretar lo más posible su estructura y composición. En el caso de las cenizas, lo que fundamentalmente evidencia esta técnica es el agua absorbida y la cantidad de carbón residual. Este último dato es de importancia extraordinaria ya que deprime marcadamente la reactividad de las cenizas. Con el resto de los materiales los datos que se obtienen con el ATD confirman los observados con la difracción de rayos X.

##### I) Descripción del aparato.

Es un equipo DELTATHERM fabricado por la firma americana Technical Equip, que consta de una unidad que puede acomodar dos hornos que tienen capacidad para cuatro muestras cada uno, de esta manera siempre hay un horno frío que puede entrar en funcionamiento. El registro gráfico es también de cuatro canales y la impresión se hace por un sistema electrónico de trazas. Cada canal a su vez es sus

ceptible de aplicarle cinco sensibilidades o grados de atenuación diferente. La velocidad de calentamiento puede variarse entre 0,2°C y 20°C por minuto con una exactitud de  $\pm 2\%$ ; la medida de la temperatura se realiza de una forma continua, leyéndose en un indicador móvil. Para cada 50°C se imprime una línea continua permitiendo de esta forma su calibración en la escala de temperaturas.

La temperatura límite superior de calentamiento es de 1.200°C

## II) Preparación de muestras y condiciones de trabajo.

Los materiales pulverizados tal como se utilizaron en los ensayos químicos y mecánicos se pasaron por el tamiz nº 325 de ASTM siendo ésta la fracción utilizada. El inerte fué alúmina calcinada y se preparó de manera idéntica.

La muestra se diluyó en inerte al 30 % para dar a ambos una buena semejanza térmica y se compactó, con ayuda de una herramienta, siempre por la misma operadora.

### 4.2.6. Capacidad zeolítica

El conocimiento de la capacidad zeolítica de las adiciones tiene gran importancia, pues indica el grado de alteración del material y prevee posibles enmascaramientos de las reacciones que aportan productos cementicios. Esto último a edades avanzadas no acontece porque

las zeolitas ~~evoluciona~~<sup>formando</sup> compuestos silíceos muy insolubles (18, 19) con un difractograma evidente que excluye la reacción de cambio iónico.

#### I) Descripción del ensayo (38)

De una muestra de puzolana, pulverizada idéntica a la empleada en los ensayos químicos y mecánicos, se toman 5 grs. y se agitan con 250 cl.3 de agua bidestilada durante 36 horas, después se dejan reposar durante 45 horas. A continuación se determina la cal en solución.

Otros cinco gramos de la puzolana se agitan con 250 cl.3. de una solución de nitrato cálcico (preparada con carbonato cálcico y ácido nítrico purísimo) de manera que se tenga 1,0392 grs. de CaC en los 250 cl.3 de solución. El pH de la solución debe ser de 7,70. La suspensión de puzolana en esta solución se agita, igual que en el caso anterior, durante un periodo de 36 horas y se deja reposar 45 horas. Se determina el calcio en solución.

#### II) Cálculos.

Se toma como base de cálculo un gramo de puzolana y todos los datos se refieren a la misma.

Con los datos obtenidos en el ensayo con puzolana y agua bidestilada se deducen los gramos de cal que quedan en solución por gramo de puzolana.



Por tanto si se llama A a los gramos de CaC liberados por gramo de puzolana, B a los de CaO por gramo de puzolana de la primitiva solución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  (expresando el calcio en CaO), y D a los gramos de CaO por gramo de puzolana de la solución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ , la capacidad zeolítica C expresada en gramos de CaO por gramo de puzolana será

$$C = (A + B) - D$$

#### 4.3. TECNICAS UTILIZADAS PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE HIDRATACION DE LOS CEMENTOS.

Los aspectos más interesantes de las reacciones de las puzolanas con el hidróxido cálcico liberado en la hidratación del cemento portland son, sin duda, la naturaleza y cantidad de los productos que se forman. Como quiera que la determinación directa de naturaleza y cantidad es actualmente muy difícil, por las razones expuestas en la introducción, se recurrió a la determinación de dos variables íntimamente relacionadas con aquéllas y que dan una idea indirecta de las mismas a la vez que proporcionan datos importantes sobre la influencia de las reacciones en el proceso normal de hidratación del cemento portland.

Estas dos variables son la cal liberada y la cal en solución.

La primera está relacionada, naturalmente, con la cantidad de producto

tos formados, y la segunda con su naturaleza, fundamentalmente con su solubilidad, que constituye sin duda la propiedad más interesante en la hidratación de los cementos.

#### 4.3.1. Método de determinación del hidróxido cálcico liberado.

La gran importancia de esta determinación en las reacciones de hidratación, de los cementos portland, cementos puzolánicos y otros materiales industriales, ha motivado la gran atención prestada al problema por numerosos investigadores.

Los métodos instrumentales utilizados para esta determinación, tales como la difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico, presentan serias dificultades cuando se desean valores cuantitativos. Por ello se han desarrollado numerosos métodos analíticos que implican el uso de algún disolvente orgánico, a fin de extraer el hidróxido cálcico no combinado. Sin embargo estos métodos tienen el inconveniente de que el disolvente, además del hidróxido cálcico no combinado, extrae siempre parte del calcio combinado. Esta dificultad fué puesta de manifiesto primero por Bessey (39) que hizo un estudio comparativo de cuatro métodos diferentes, y más tarde por Assarsson (40).

Para salvar este inconveniente de los métodos de extracción con disolventes orgánicos E.E. Pressler, S. Brunauer y D.L. Kantro

(41) estudiaron la cinética de la extracción de hidróxido cálcico por el disolvente y propusieron un método para el cálculo del verdadero valor del hidróxido cálcico no combinado. En su estudio utilizaron el método de Franke (42), con acetoacetato de etilo disuelto en alcohol isobutílico como disolvente para la extracción del hidróxido cálcico no combinado.

Posteriormente los autores citados y C.H. Wesse (43) basando se en su estudio, modificaron el método de Franke a fin de conseguir una determinación, bastante rápida y precisa del H. C. libre. Proponen tres tipos de ensayos diferentes, uno denominado método de extracción multiple (M.E.M), otro método de variación del disolvente (M.V.D.) y un tercero método de variación del tiempo (M. V. T.).

En el tratamiento teórico de estos tres métodos hay diferencias de forma, pero fundamentalmente su base teórica es la misma. A continuación se expone brevemente, el tratamiento teórico del método (M.V.D.) que fué el utilizado en estos trabajos.

#### I) Fundamentos del método M.V.D.

Se parte de la hipótesis de que la extracción del hidróxido cálcico libre, que es bastante rápida y la del óxido cálcico combinado, que es muy lenta, se desarrollan independientemente. Si la concentración de hidróxido cálcico libre de una muestra, expresada en CaO, se representa por  $C_e$  y la del óxido cálcico combinado por  $C_n$ , se puede suponer que la velocidad de reacción del  $C_n$  con el acetoacetato de etilo viene

expresada por la ecuación

$$- \frac{d C_n}{dt} = K_1 C_n a \quad (1)$$

En la que "a" es la cantidad de disolvente .

La ecuación implica que la reacción es irreversible. Si el ensayo se realiza siempre con tiempos de extracción iguales y se supone que  $C_n$  es constante hipótesis que no introduce gran error, pues la reacción es muy lenta y se extrae muy poca cantidad de  $C_n$  la ecuación (1) puede expresarse así:

$$\Delta C_n = K_2 a \quad (2)$$

englobando en la nueva constante  $K_2$ , la primitiva constante  $K_1$

$\Delta t C_n$ . Pero como quiera que  $a$  es proporcional al volumen de disolvente por gramo de muestra, si se representa por  $V_s$  este volumen, la ecuación (2) se transforma en:

$$\Delta C_n = K_3 V_s \quad (3)$$

incluyendo en la nueva constante  $K_3$  el valor de la constante de proporcionalidad entre  $V_s$  y  $a$ .

Por otra parte al emplearse en el método M.V.D. razones disolvente/muestra muy elevadas todo el hidróxido cálcico libre  $C_e$  se extrae de la muestra, con lo que el hidróxido cálcico total,  $C_t$  extraído será:

$$C_t = C_e + \Delta C_n \quad (4)$$

y sustituyendo (3) en (4) se tiene

$$C_t = C_e + K_3 V_s \quad (5)$$

Variando la cantidad de disolvente y representando  $C_t$  frente a  $V_s$  la ordenada en el origen representará el hidróxido cálcico libre  $C_e$  de la muestra.

El procedimiento se basa en simplificaciones muy drásticas y hace suposiciones, que en rigor, son evidentemente falsas, sin embargo debido a la gran lentitud de las reacciones de "extracción" del óxido cálcico combinado los resultados que se obtienen son francamente buenos.

## II) Descripción del método

Las pastas de los cementos puros y mixtos, curados a diferentes edades, se sacan de los viales en que se conservan y se pulverizan rápidamente, hasta que pasan por el tamiz nº 200 de la A.S.T.M. Se coloca el cemento pulverizado en un sistema desecador de vacío, con objeto de eliminar el agua evaporable, donde permanecen durante 72 horas, a una temperatura de 25°C y una presión de  $10^{-4}$  mm. de Hg. De la pasta desecada se toman cuatro muestras, de 0,100 gr. y se tratan en un

matraz calentado a reflujo, durante 45 minutos con una mezcla de acetato de etilo y alcohol isobutílico en la proporción 3/20. Pasado ese tiempo, se deja enfriar la mezcla, durante dos horas y a continuación se valora con una solución, contrastada frente a CaO, de ácido perclórico en alcohol isobutílico, utilizando como indicador azul de timol. La razón volumen de disolvente/peso de muestra es diferente para cada una de las cuatro analizadas y varía desde 1.000 a 3.500. Los resultados obtenidos en las cuatro valoraciones se representan gráficamente, poniendo en ordenadas, volumen de perclórico gastado y en abscisas, volumen de disolvente empleado en la extracción. Los valores así representados dan una línea recta. La intersección de esta recta con el eje de ordenadas da el valor de cal liberada a la edad de la muestra analizada.

Los detalles de los aparatos, reactivos y soluciones implicados en el método se encuentran en el apéndice 7.2.

#### 4.3.2. Método de determinación del hidróxido cálcico en solución.

La evolución del hidróxido cálcico en solución en las pastas de cementos puzolánicos, está intimamente ligado a los procesos de hidratación de las mismas. Por ello, no es extraño, que en torno a este tema se hayan realizado numerosos trabajos de investigación y que regularmente sigan apareciendo (20).

Abordar el problema directamente presenta muchas dificultades, porque la proporción de agua en las pastas es muy pequeña. Normalmente, estas dificultades se salvan en el procedimiento propuesto por Fratini (45) (46), que se describe a continuación.

#### I) Fundamento del método.

La hidratación del cemento portland en las condiciones del ensayo propuesto por Fratini implica la saturación con hidróxido cálcico de la solución acuosa en contacto con la pasta de cemento. La concentración de hidróxido cálcico de la solución saturada viene determinada por el contenido en álcalis de la misma y por la temperatura, como se demuestra en los trabajos de d'Aselme (47) y R. Hedin (48). Si el cemento contiene una adición capaz de fijar la cal de hidrólisis, la concentración de hidróxido cálcico en la solución puede ser inferior a la que corresponde a su saturación de acuerdo con la alcalinidad del medio y con la temperatura. Ello se debe a la presencia de nuevos productos formados en la hidratación que determinan una menor solubilidad del hidróxido cálcico.

#### II) Descripción del método.

Se prepara una mezcla de 20 gr. de cemento y 100 ml. de agua destilada en un matraz, preferiblemente de polietileno para evitar la so

lubilización de los alcalis que pudiera tener un matraz de vidrio, y se mantiene a  $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  hasta la edad en que se desea conocer la cal en solución. Entonces se determina en el extracto acuoso, después de filtrar, la alcalinidad total, valorando con ácido clorhídrico, y el hidróxido cálcico, precipitando con oxalato amónico y valorando con permanganato. Los detalles del método se muestran en el apéndice 7.3.

#### 4.4. METODOS PARA EVALUAR LA CAPACIDAD PUZCLANICA DE LAS ADICIONES.

Conocidas las características puzolánicas de determinados productos naturales, confirmado el hecho de que otros, que se pueden designar como "artificiales", también presentan aquellas características y comprobadas las buenas cualidades de sus mezclas con el cemento portland, parece lógico pensar en la conveniencia de disponer de un método analítico que permita evaluar, con rapidez y seguridad el mayor o menor grado con que un producto determinado está dotado de tales características. Tal información ha de permitir establecer las proporciones de mezcla idónea, de acuerdo con las características del conglomerante y las propias de la adición.

El inconveniente que existe para llegar a establecer el método adecuado de valoración, estriba en que en los momentos actuales no se conoce con exactitud el verdadero mecanismo en virtud del cual se pro



ducen las reacciones químicas responsable de las propiedades observadas. El proceso es complejo, las variables que intervienen son numerosas, por ello en la actualidad son también numerosos los métodos existentes a tal fin, basados, de acuerdo con el criterio del investigador que lo ha propuesto, en aquella característica de la adición que, a su juicio, es responsable del comportamiento puzolánico de la misma. La aplicación sistemática de todos ellos nos lleva, en unos casos, a la obtención de datos complementarios, en otros la información que se obtiene es contradictoria. De cuanto se ha expuesto se deduce la necesidad de seguir trabajando en este campo, con objeto de contribuir a aclarar, de forma definitiva, las verdaderas causas que motivan esas reacciones de tanto interés tecnológico.

#### 4.4.1. Descripción de los principales métodos usados.

No se pretende en este apartado hacer un estudio exhaustivo de todos los métodos, que, en el transcurso del tiempo se han propuesto, muchos de los cuales han caído totalmente en desuso. Nos limitaremos a exponer el fundamento de aquéllos que en la actualidad se siguen utilizando.

##### Método de Stepoe (49)

Consiste en atacar una cantidad determinada del material a en

sayar ( en general, del orden de un gramo) con ácido clorhídrico concentrado y caliente. A continuación se filtra la solución y el residuo insoluble que retiene el filtro, se lava con una solución de hidróxido sódico al 2 % con lo que, según Stepoe, se consigue terminar de solubilizar los componentes activos del material. El residuo insoluble se obtiene calcinando el papel de filtro. La sílice y sesquióxidos se determinan en los filtrados, siguiendo los métodos habituales. El material tendrá un caracter puzolánico tanto más marcado cuanto mayor sea la cantidad de compuestos solubilizados y se podrá usar como adición puzolánica cuando la proporción de sílice solubilizada sea superior al 10 %.

#### Método de Guillaume

En este método se determina la fracción soluble en ácido clorhídrico y en una solución de carbonato sódico de una mezcla cemento-puzolana de razón 30/20. Este tratamiento se aplica a dos fracciones de muestra, una de las cuales se ha calcinado a 1.000°C. De acuerdo con la interpretación de los resultados dados por Guillaume se dice que la adición es puzolánica cuando la diferencia de los residuos insolubles de la mezcla inicial y la tratada térmicamente es superior a los 2/3 de la proporción de insolubles de la mezcla sin tratar.

### Método A.S.T.M. C 379-56T

En este método se ataca la muestra con sosa normal a ebullición durante media hora, filtrando a continuación y determinando en el filtrado sílice y alúmina.

Según este procedimiento la suma de sílice y alúmina solubilizadas debe ser superior al 20 % del peso de muestra tratado para que el material presente características puzolánicas.

### Método de Florentin

Se basa en atacar con una solución de ácido clorhídrico diluido y frío la mezcla de cemento-puzolana para solubilizar la sílice hidráulica que contiene. La interpretación de los resultados sólo puede ser cualitativa.

### Método de Poliet y Chausson

El método propuesto por la firma francesa Poliet y Chausson para determinar el carácter puzolánico de un determinado material se basa en el hecho de que el material puzolánico es atacado por la cal liberada en la hidratación del cemento portland. Esencialmente consiste en determinar la sílice y alúmina solubilizadas, siguiendo el método de Florentin, en dos muestras de cemento más adición, una tratada con agua a ebullición durante 24 horas y otra sin tratar. La diferen

cia de la sílice y alúmina solubilizada en ambas, expresada en micro-moles por gramo de mezcla, representa la actividad puzolánica del material examinado.

#### Método de Fratini

El método de Fratini, adoptado para los cementos italianos y recomendado como método internacional por la organización ISO (International Standard Organization) se basa, en determinar la diferencia en la proporción de cal, a igualdad de alcalinidad, de la fase líquida de suspensiones de cemento con y sin puzolana. El cemento a estudiar se hidrata con agua destilada, durante 3 días a 40°C. Pasado ese tiempo se determina en el líquido, después de filtrado, la alcalinidad total y el porcentaje de cal solubilizada. Los dos valores así obtenidos permiten fijar un punto que caracteriza la solución, en un diagrama alcalinidad total-por ciento de cal. Si tal punto está situado por debajo de la isoterma de solubilidad, el producto es puzolánico.

#### Método de Feret (50)

Este método fué puesto a punto a finales del siglo pasado, las consecuencias que se derivan de él son sumamente interesantes y abren amplísimos cauces en el campo de la investigación de los conglomerantes, que desgraciadamente han sido poco explorados.

Feret estudiando la resistencia a la compresión de una serie de probetas de hormigón curadas en determinadas condiciones y en un período de tiempo determinado dedujo la ley matemática de su nombre dada por la expresión:

$$R_d = K_d \left( \frac{C}{1-S} \right)^2 \quad (I)$$

en la que

$R_d$  = Resistencia a compresión en Kg/cm<sup>2</sup> a "d" días

$K_d$  = Constante que depende de las características del conglomerante y del árido a "d" días.

$C$  = Volumen unitario del cemento en m<sup>3</sup> cemento / m<sup>3</sup> hormigón

$S$  = Volumen unitario de árido, en m<sup>3</sup> árido / m<sup>3</sup> hormigón

Esta ecuación, admitiendo que el hormigón es plástico\*, es susceptible de ciertas transformaciones. Así:

$$1 - S = C + v \quad (1)$$

siendo  $v$  el volumen unitario de huecos, m<sup>3</sup> huecos / m<sup>3</sup> hormigón y por consiguiente, como en un hormigón plástico

$$v = a \quad (2)$$

siendo "a" el agua de amasado m<sup>3</sup> agua / m<sup>3</sup> hormigón sustituyendo (2) en (1)

$$1 - S = C + a \quad (3)$$

\* El volumen de agua de amasado es igual o mayor que el volumen de huecos.

Con lo que (I) queda de la forma

$$R = K \left( \frac{C}{C + a} \right)^2$$

dividiendo numerador y denominador por C

$$R = K \left( \frac{1}{1 + \frac{a}{C}} \right)^2 \quad (II)$$

De (I) tambien se deduce fá cilmente, sumando y restando C al denominador de la fracción, la expresión

$$R = K \left( \frac{C}{1 - (C + S) + C} \right)^2 \quad (III)$$

Finalmente, suponiendo que el hormigón es seco, esto es, que la cantidad de agua es inferior al número de huecos que deja la mezcla cemento arido, se tiene que

$$V = a + V'$$

V' = Volumen unitario de huecos no ocupado por el agua y por tanto sustituyendo en (I) y dividiendo por C se tiene la ecuación

$$R = K \left( \frac{1}{1 + \frac{a + V'}{C}} \right)^2 \quad (IV)$$

De la expresión (I) se deduce que la resistencia a una edad de terminada se incrementa al aumentar la dosificación de cemento.

De la (II) se hace evidente, por una parte, que la resistencia para una edad y una dosificación de cemento determinadas disminuye al aumentar la cantidad de agua de amasado y, por otra, que no varía cuando la razón a/c permanece constante.

De (III) teniendo en cuenta que  $(C + S)$  es el grado de compacidad al principio del fraguado, se deduce que aumenta la resistencia al aumentar la compacidad.

Finalmente de (IV) se aprecia que en un hormigón seco no aumenta la resistencia al disminuir el agua porque la suma  $a + V'$  es constante e igual a  $V$ .

Todas estas consideraciones ayudan a poner en evidencia el profundo significado de  $K_d$ , que se puede considerar como un verdadero coeficiente de calidad global. Los factores que integra son: calidad del cemento, calidad del árido y, cuando el cemento es puzolánico, calidad de la adición. Por tanto es evidente que en una serie de ensayos en que se determina la resistencia a compresión de probetas fabricadas con el mismo cemento, el mismo árido y diferente proporción de adición puzolánica, la variación del coeficiente  $K_d$  en función de % de adición será un índice, desde el punto de vista resistente, de la bondad de la adición.

#### 4.4.2. Crítica de los métodos descritos y elección de los utilizados en esta investigación.

Los métodos descritos en el apartado anterior, pueden clasificarse en tres grupos según el principio en que se basan. Uno de los grupos está integrado por aquellos procedimientos en que se determina la fracción soluble por tratamientos sucesivos con ácidos y bases.

Aunque es indudable que la determinación de la fracción soluble, es un índice de interés y da idea clara de la parte fácilmente reactiva del material, las condiciones del ensayo de aquellos procedimientos que utilizan un medio ácido, se apartan totalmente de las condiciones en las que, en realidad actúa el material puzolánico. De ahí el que al intentar clasificar los materiales puzolánicos, basándose en ese principio, en buen número de casos, los resultados experimentales no coinciden con lo previsto.

Sin duda, la modificación más interesante introducida en este tipo de métodos, es la preconizada por la A.S.T.M. que utiliza exclusivamente un tratamiento alcalino y puede discriminar de forma clara, la parte de la fracción soluble ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que solubiliza en esas condiciones. El ataque aún cuando es mucho más enérgico que el que se produce en la realidad, es sin embargo de la misma naturaleza. La aplicación sistemática de este procedimiento a materiales puzolánicos de diferente naturaleza ha permitido establecer una buena



correlación entre la solubilidad máxima observada y la resistencia a la compresión de los conglomerantes con ellas preparados, sobre todo si la adición se ha pulverizado suficientemente.

Otro de los grupos de métodos comprende aquéllos que tratan de evidenciar la reactividad de la puzolana con el hidróxido cálcico que se produce en la hidratación del cemento portland.

Si el procedimiento de la A. S. T. M. puede dar una idea bastante clara de lo que pudiera considerarse como capacidad puzolánica "potencial" del material en cuestión, no es de menos interés el llegar a conocer la reactividad específica de un producto determinado al ser mezclado con el propio cemento. Tal condición se da en los métodos clasificados en este grupo.

En este grupo pueden distinguirse dos procedimientos para evaluar el caracter puzolánico. En el propuesto por Poliet y Chauson se determina el contenido en sílice lábil, que es capaz de reaccionar con el hidróxido cálcico de la solución, mientras que el propuesto por Fratini da idea de la cantidad de hidróxido cálcico que reacciona con el compuesto puzolánico originando compuestos de naturaleza insoluble, teniendo en cuenta la temperatura y la alcalinidad total del medio en el que se produce aquella reacción. Los estudios realizados por Fratini, han puesto de manifiesto que los resultados obtenidos a la temperatura ambiente son similares a los que se obtienen a la de 40°C, condiciones en

las que se realiza el ensayo. La razón por la que se opera a esa temperatura es porque se acorta sensiblemente el tiempo de experimentación.

El tercer grupo de ensayos, al que sólo pertenece de los descritos el propuesto por Feret, aunque no discrimina sobre las causas a las que responde la acción puzolánica, se ajusta a los valores finales de resistencia mecánica de las mezclas. La única objeción sería a este método radica en el prolongado tiempo necesario para llegar a obtener buenos resultados.

Por cuanto antecede se han seleccionado como métodos de control de las características puzolánicas de los materiales en esta investigación, el método preconizado por la A.S.T.M., el método de Fratini y el estudio de la variación del coeficiente de Feret, si bien se ha variado en todos ellos el procedimiento de representación de resultados y, en consecuencia, la interpretación de los mismos.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION DE LOS MISMOS.

Este apartado, que constituye la parte fundamental de este trabajo, recoge los resultados experimentales de los ensayos efectuados para caracterizar los materiales, estudiar las pastas hidratadas y determinar el poder puzolánico de las adiciones. Junto con cada serie de resultados se hace un estudio comparativo de los mismos considerando en unos casos todos los materiales y en otros, en el grupo de éstos que es semejante.

Finalmente, se hace un estudio comparativo global en el que están de forma implícita todos los puntos que a continuación se exponen en las conclusiones.

### 5.1. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES.

#### 5.1.1. Resultados de los cementos portland

##### Cemento Portland Rezola

###### Fraguado (en agua)

Principio: 3 horas 15 minutos.

Fin: 4 horas 25 minutos.

###### Peso específico real

3,15 gr/cm<sup>3</sup>.

### Finura de molido

Residuo en % sobre el tamiz de 4.900 mallas por cm<sup>2</sup>: 1,18

### Estabilidad de volumen

Ensayo de autoclave: 0,04 % de expansión.

### Resistencias del mortero normal

Edad	Valores medios de las cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup>	
	Flexo-Tracción.	Compresión
3 días	52,1	283
7 días	61,2	368
28 días	75,3	483

### Análisis químico

Resultados referidos a la muestra desecada a 105-110°C.

Sílice (SiO <sub>2</sub> ) %	21,3
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	5,4
Oxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	3,6
Cal (CaC) %	63,3
Magnesia (MgC) %	1,5
Anhídrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> ) %	1,9

Oxido sódico ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) %	0,17
Oxido potásico ( $\text{K}_2\text{O}$ ) %	0,91
Pérdida al fuego %	1,3
Insolubles %	0,30
Sin dosificar %	0,30
Humedad a 105-110°C	0,38

Composición potencial mineralógica deducida de los datos del

análisis químico

Cal libre ( $\text{CaO}$ ) %	0,42
Sulfato cálcico ( $\text{SO}_4\text{Ca}$ )	3,2
Silicato tricálcico ( $\text{SC}_3$ ) %	47,5
Silicato bicálcico ( $\text{SC}_2$ ) %	25,1
Aluminato tricálcico ( $\text{AC}_3$ ) %	8,2
Ferrito aluminato tetracálcico ( $\text{FAC}_4$ ) %	10,9

Superficie específica

Blaine	3.050,0 $\text{cm}^2/\text{gr.}$
Wagner	1.235,0 $\text{cm}^2/\text{gr.}$

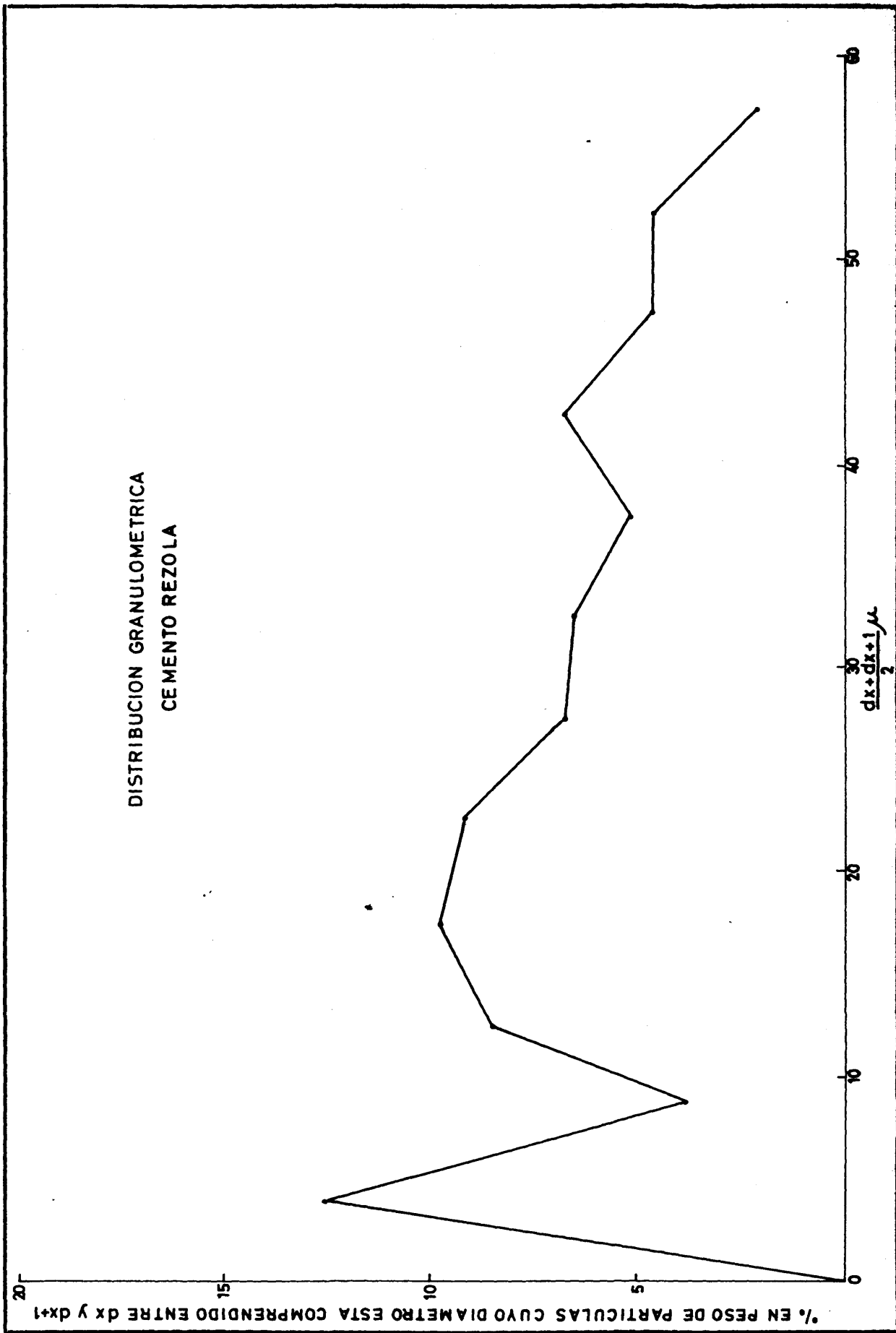


FIG. 9



## Cemento portland Valderrivas

### Fraguado (en agua)

Principio: 2 horas 10 minutos.

Fin: 3 horas 15 minutos.

### Peso específico real

3,13 gr/cm<sup>3</sup>

### Finura de molido

Resíduo en % sobre el tamiz de 4.900 mallas por cm<sup>2</sup>: 1,18

### Estabilidad de volumen

Ensayo de autoclave: 0,05 % de expansión.

### Resistencias del mortero normal

Edad	Valores medios de las cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup> .	
	Flexo-tracción	Compresión
3 días	33,2	201
7 días	50,3	325
28 días	72,2	460

### Análisis químico

Resultados referidos a la muestra desecada a 105-110°C

Sílice (SiO<sub>2</sub>) % 18,6

Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) % 6,4



Oxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) %	4, 2
Cal ( $\text{CaO}$ ) %	58, 0
Oxido magnésico ( $\text{MgO}$ ) %	1, 7
Anhídrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) %	2, 9
Oxido sódico ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) %	0, 40
Oxido potásico ( $\text{K}_2\text{O}$ ) %	1, 0
Pérdida al fuego %	4, 2
Insolubles %	2, 5
Sin dosificar %	0, 10
Humedad a 105-110°C %	0, 66

Composición potencial mineralógica deducida de los datos

del análisis químico.

Cal libre ( $\text{CaO}$ ) %	0, 56
Sulfato cálcico ( $\text{SO}_4\text{Ca}$ ) %	4, 9
Silicato tricálcico ( $\text{SC}_3$ ) %	35, 2
Silicato bicálcico ( $\text{SC}_2$ ) %	26, 6
Aluminato tricálcico ( $\text{AC}_3$ ) %	9, 9
Ferrito aluminato tetracálcico	12, 8

Superficie específica

Blaine	3.200, 0 $\text{cm}^2/\text{gr.}$
Wagner	1.292, 0 $\text{cm}^2/\text{gr.}$

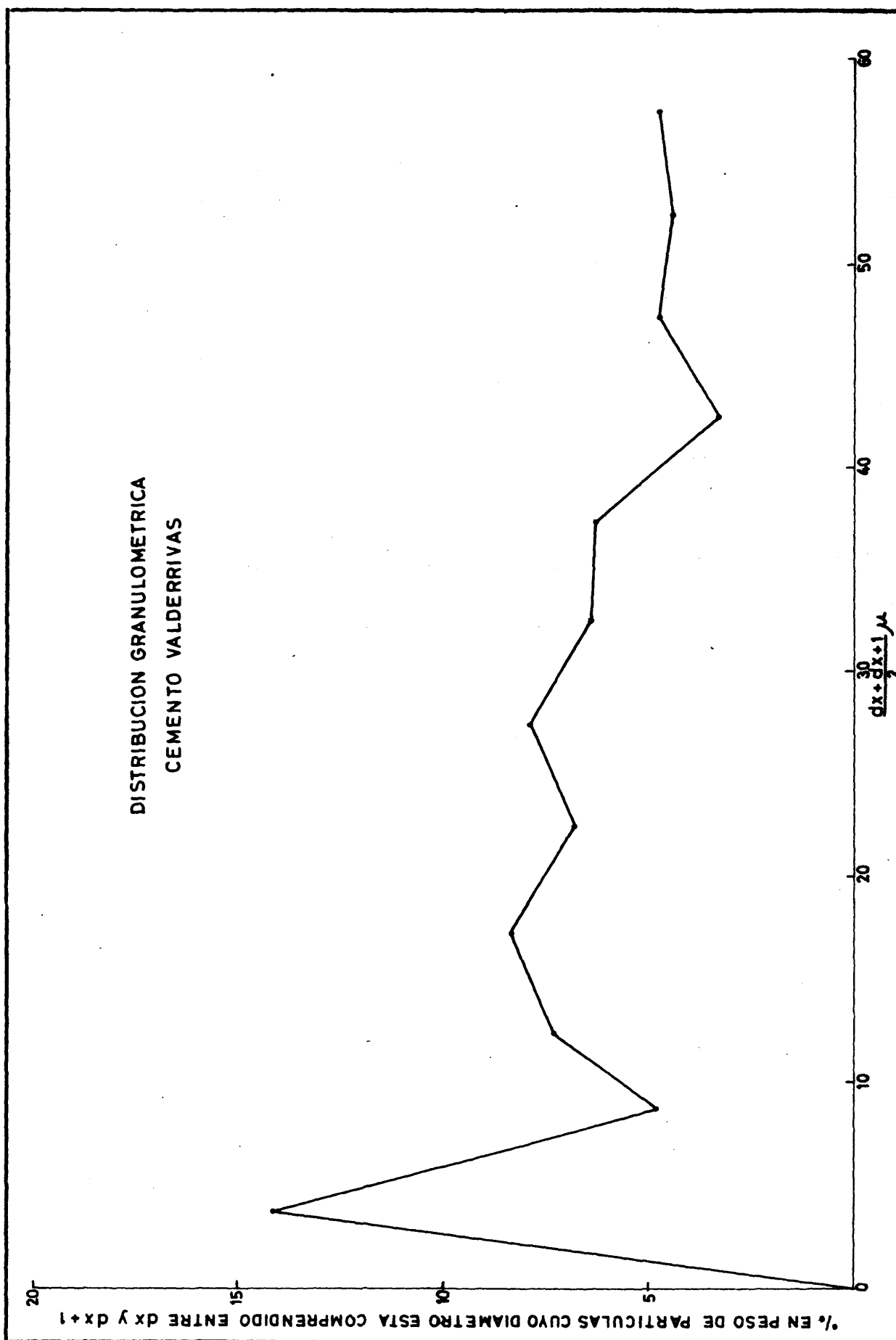


FIG. 10



Cemento portland de la Cía Valenciana

Fraguado (en agua)

Principio: 2 horas 10 minutos.

Fin: 3 horas 10 minutos.

Peso específico real

3,08 gr/cm<sup>3</sup>.

Finura de molido

Resíduo en % sobre el tamiz de 4.900 mallas por cm<sup>2</sup>: 4,71

Estabilidad de volumen

Ensayo de autoclave: 0,11 % de expansión

Resistencias del mortero normal

	Valores medios de las cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup>	
	Flexo-tracción	Compresión
3 <sup>er</sup> días	33,1	165
7 días	44,0	219
28 días	58,9	313

Análisis químico

Resultados referidos a la muestra desecada a 105-110°C.

Sílice (SiO<sub>2</sub>) %

20,1

Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) %	6,2
Oxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) %	2,6
Cal ( $\text{CaO}$ ) %	59,1
Oxido magnésico ( $\text{MgO}$ ) %	1,4
Anhídrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) %	2,1
Oxido sódico ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) %	0,04
Oxido potásico ( $\text{K}_2\text{O}$ ) %	1,3
Pérdida al fuego %	4,6
Insolubles %	2,0
Sin dosificar %	0,56
Humedad a 105-110°C %	0,55

Composición potencial mineralógica deducida de los datos

del análisis químico

Cal libre ( $\text{CaO}$ ) %	0,99
Sulfato cálcico ( $\text{SO}_4\text{Ca}$ ) %	3,5
Silicato tricálcico ( $\text{SC}_3$ ) %	32,3
Silicato bicálcico ( $\text{SC}_2$ ) %	33,1
Aluminato tricálcico ( $\text{AC}_3$ ) %	12,0
Ferritoaluminato tetracálcico ( $\text{FAC}_4$ )	7,9

Superficie específica

Blaine	3.180,0
Wagner	1.235,0

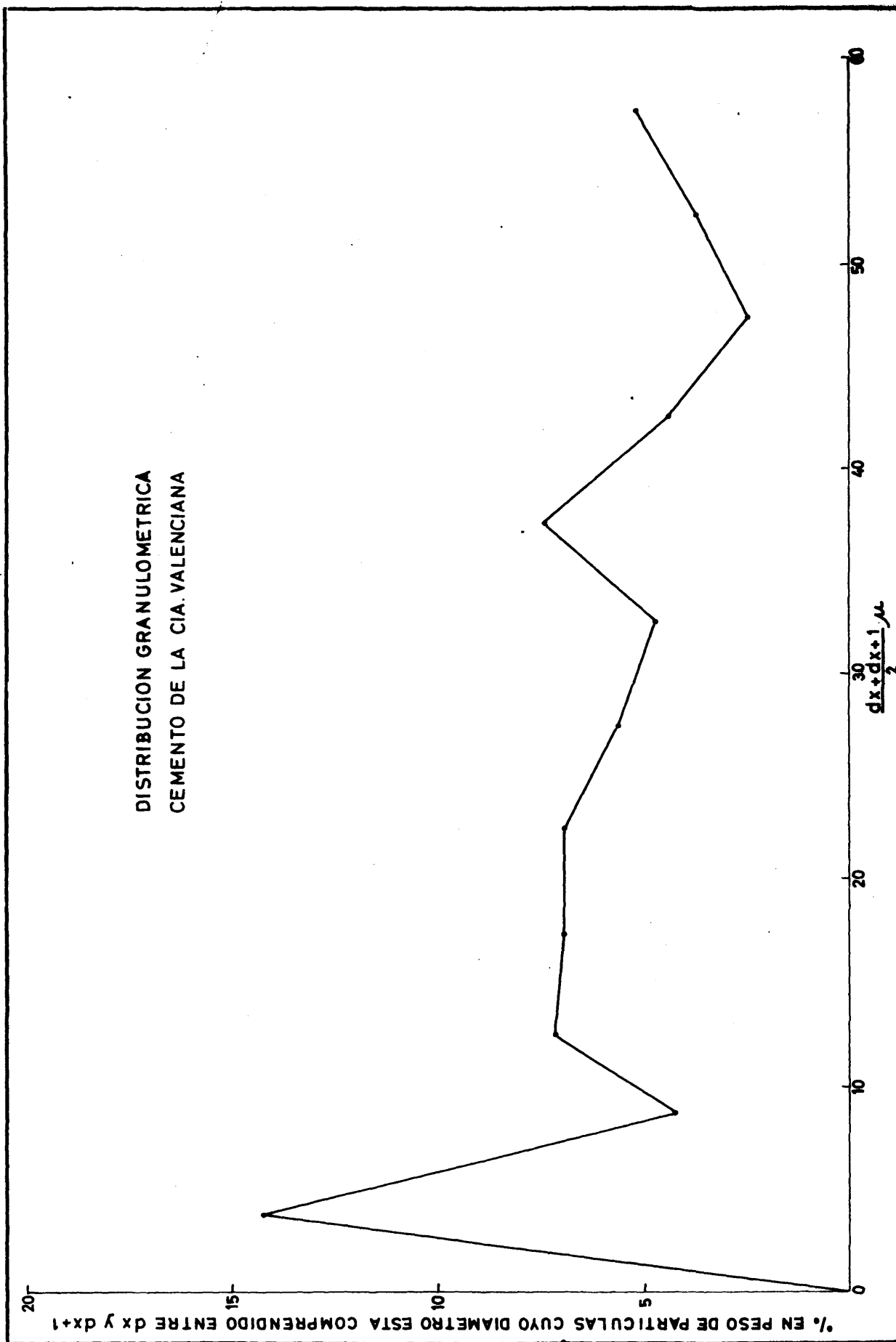


FIG. 11



Superficie específica

Blaine	2.727,0 cm <sup>2</sup> /gr.
Wagner	1.075,0 cm <sup>2</sup> /gr.

Puzolana de Canarias

Peso específico real	2,37 gr/cm <sup>3</sup>
----------------------	-------------------------

Análisis químico

Resultados referidos a la muestra desecada a 105-110°C.

Sílice (SiO <sub>2</sub> ) %	57,0
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	18,9
Oxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	4,1
Cal (CaO) %	0,47
Oxido de manganeso (MnO) %	0,27
Oxido magnésico (MgO) %	1,2
Anhidrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> ) %	
Oxido sódico (Na <sub>2</sub> O) %	4,8
Oxido potásico (K <sub>2</sub> O) %	7,4
Pérdida al fuego %	5,8
Sin dosificar %	0,06
Humedad a 105-110°C %	4,9



5.1.2. Resultados obtenidos para los materiales de adición

Puzolanas

Puzolana de Ciudad Real, (Sociedad Española de Puzolanas)

Peso específico real	2,86
----------------------	------

Análisis químico

Resultados referidos a cemento desecado a 105-110°C.

Sílice ( $\text{SiO}_2$ ) %	36,9
-----------------------------	------

Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) %	14,8
---------------------------------------	------

Oxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) %	12,4
---	------

Oxido de titano ( $\text{TiO}_2$ ) %	0,29
--------------------------------------	------

Cal ( $\text{CaO}$ ) %	15,1
------------------------	------

Oxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ) %	0,11
---------------------------------------	------

Oxido magnésico ( $\text{MgO}$ ) %	11,1
------------------------------------	------

Anhídrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) %	
---	--

Oxido sódico ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) %	1,8
--	-----

Oxido potásico ( $\text{K}_2\text{O}$ ) %	1,0
---	-----

Pérdida al fuego %	6,4
--------------------	-----

Sin dosificar %	0,10
-----------------	------

Humedad a 105-110°C %	4,1
-----------------------	-----

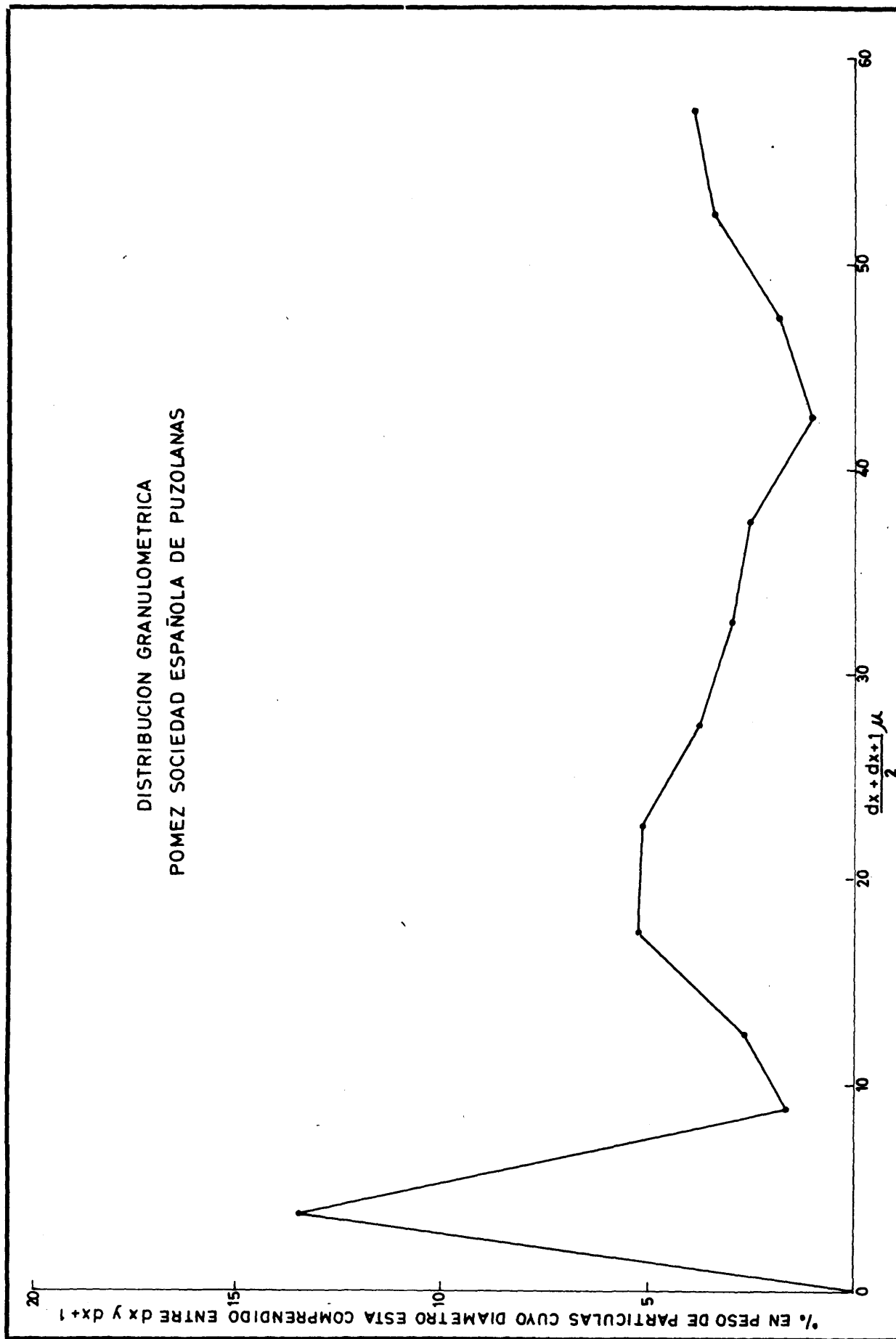


FIG. 12



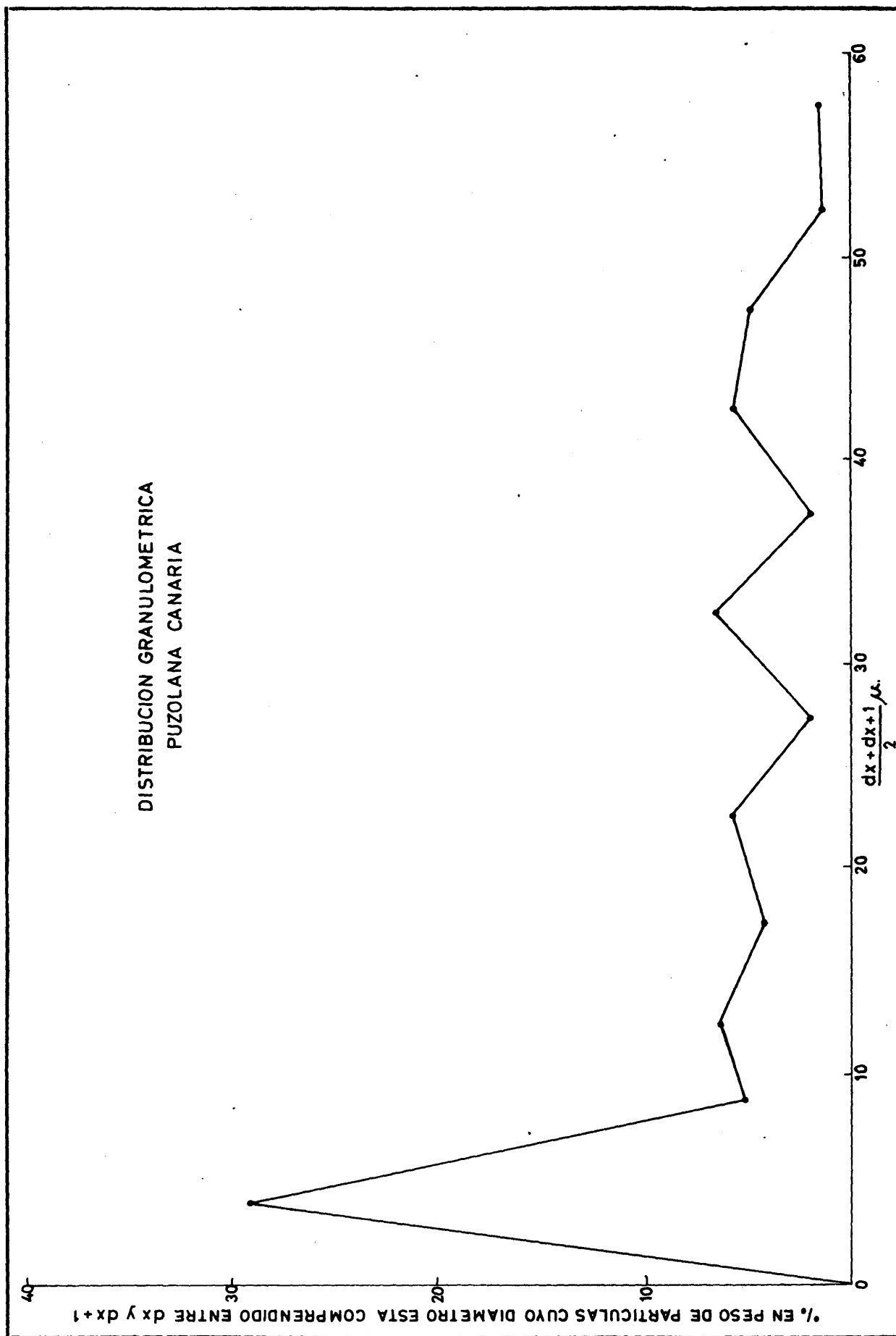


FIG. 13



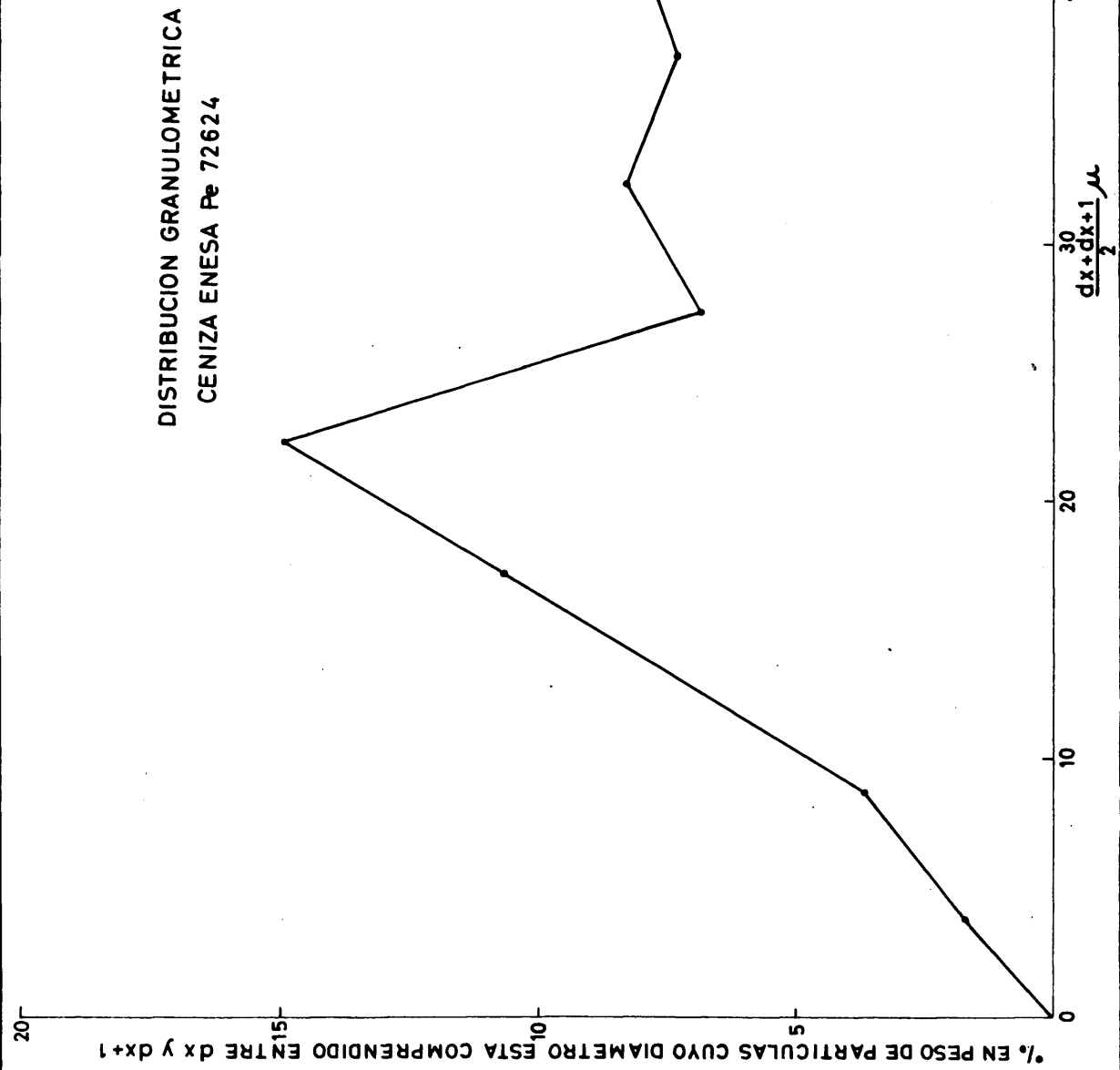


FIG. 14



Superficie específica

Blaine	10.822,0 cm <sup>2</sup> /gr.
--------	-------------------------------

Wagner	2.637,0 cm <sup>2</sup> /gr.
--------	------------------------------

CenizasCeniza ENESA (Ponferrada) 72.624 I.

Peso específico real	2,26 gr/cm <sup>3</sup>
----------------------	-------------------------

Análisis químico

Resultados referidos a la muestra desecada a 105-110°C.

Sílice (SiO <sub>2</sub> ) %	47,5
------------------------------	------

Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	24,1
---	------

Oxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	8,0
---	-----

Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) %	0,86
--	------

Cal (CaO) %	3,6
-------------	-----

Oxido magnésico (MgO) %	2,6
-------------------------	-----

Anhídrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> ) %	0,27
--	------

Oxido sódico (Na <sub>2</sub> O) %	0,86
------------------------------------	------

Oxido potásico (K <sub>2</sub> O) %	5,4
-------------------------------------	-----

Pérdida al fuego %	6,8
--------------------	-----

Sin dosificar %	0,01
-----------------	------

Humedad a 105-110°C	0,83
---------------------	------



Superficie específica

Blaine	2.041,0 cm <sup>2</sup> /gr.
Wagner	993,0 cm <sup>2</sup> /gr.

Ceniza ENESA (ponferrada) 72.660 II.

Peso específico real	2,27 gr/cm <sup>3</sup>
----------------------	-------------------------

Análisis químico

Resultados referidos a la muestra desecada a 105-110°C.

Sílice (SiO <sub>2</sub> ) %	46,2
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	26,4
Oxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	8,2
Cal (CaO) %	4,0
Oxido magnésico (MgO) %	2,6
Anhídrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> ) %	0,41
Oxido sódico (Na <sub>2</sub> O) %	0,90
Oxido potásico (K <sub>2</sub> O) %	5,6
Pérdida al fuego %	5,4
Sin dosificar %	0,29
Humedad a 105-110°C	0,18

Superficie específica

Blaine	2.181,0 cm <sup>2</sup> /gr.
Wagner	1.070,0 cm <sup>2</sup> /gr.

DISTRIBUCION GRANULOMETRICA  
CENIZA ENESA 72660

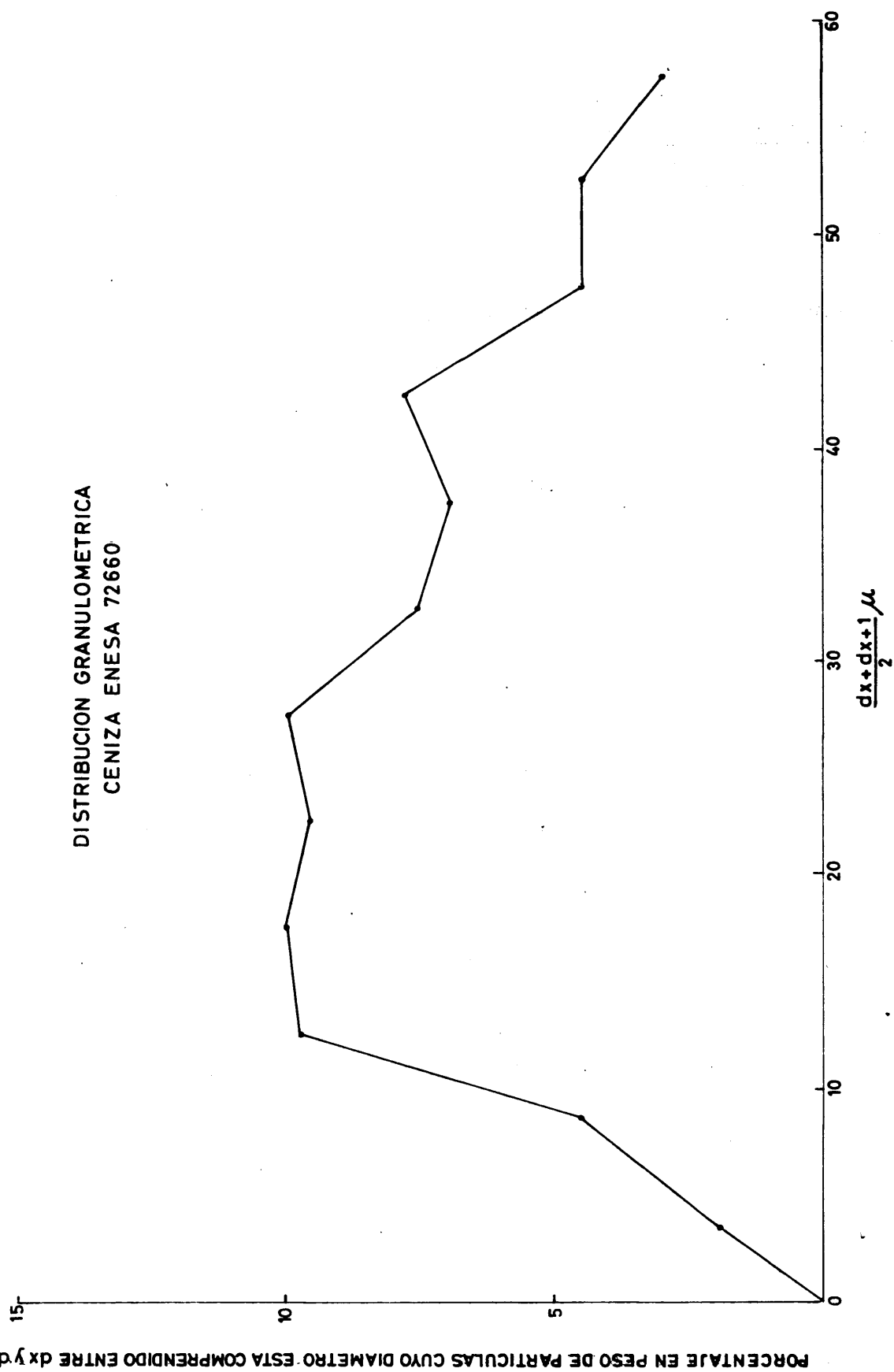


FIG.15



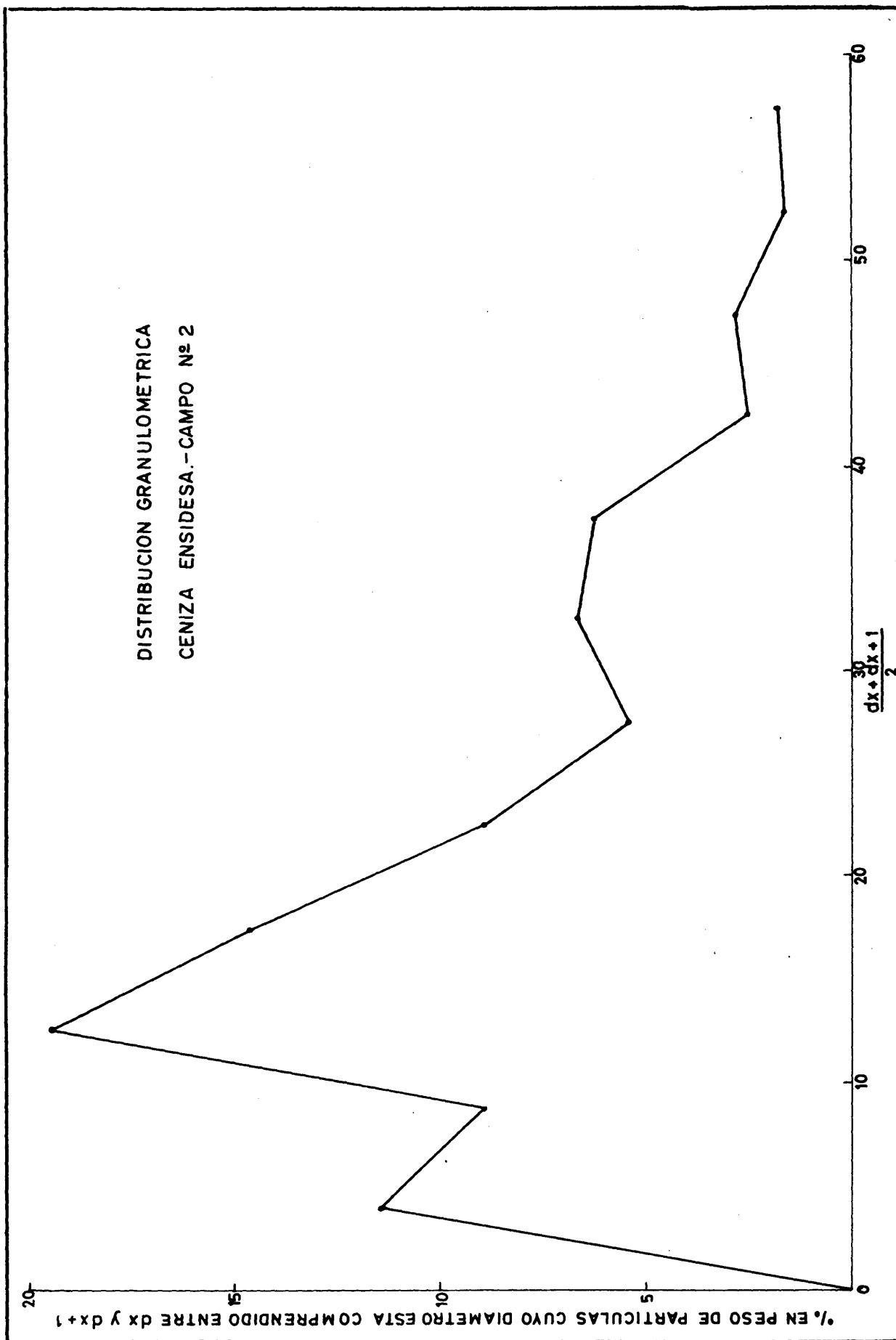


FIG. 16



Ceniza ENSIDESA, Campo nº 2.

Peso específico real 2,07 gr/cm<sup>3</sup>

Análisis químico

Resultados referidos a la muestra desecada a 105-110°C.

Sílice (SiO <sub>2</sub> ) %	46,3
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	31,6
Oxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	6,4
Oxido de titano (TiO <sub>2</sub> ) %	0,50
Cal (CaO) %	2,5
Oxido magnésico (MgO) %	2,1
Anhídrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> ) %	1,3
Oxido sódico (Na <sub>2</sub> O) %	0,80
Oxido potásico (K <sub>2</sub> O) %	6,1
Pérdida al fuego %	2,0
Sin dosificar %	0,40
Humedad a 105-110°C %	1,3

Superficie específica

Blaine 7.988,0 cm<sup>2</sup>/gr.

Wagner 2.310,0 cm<sup>2</sup>/gr.

## Escoria ENSIDESA

Peso específico real 2,82 gr/cm<sup>3</sup>.

### Análisis químico

Resultados referidos a la muestra desecada a 105-110°C.

Sílice (SiO <sub>2</sub> ) %	31,3
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	17,3
Oxido férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	1,0
Oxido ferroso (FeO) %	1,2
Cal (CaO) %	33,7
Oxido de manganeso (MnO) %	1,0
Oxido magnésico (MgO) %	10,4
Anhídrido sulfúrico (SO <sub>3</sub> ) %	0,24
Oxido sódico (Na <sub>2</sub> O) %	1,1
Oxido potásico (K <sub>2</sub> O) %	0,87
Pérdida al fuego %	1,5
Sin dosificar %	0,39
Humedad a 105-110°C	1,3

### Superficie específica

Blaine	4.146,0 cm <sup>2</sup> /gr.
Wagner	1.822,0 cm <sup>2</sup> /gr.

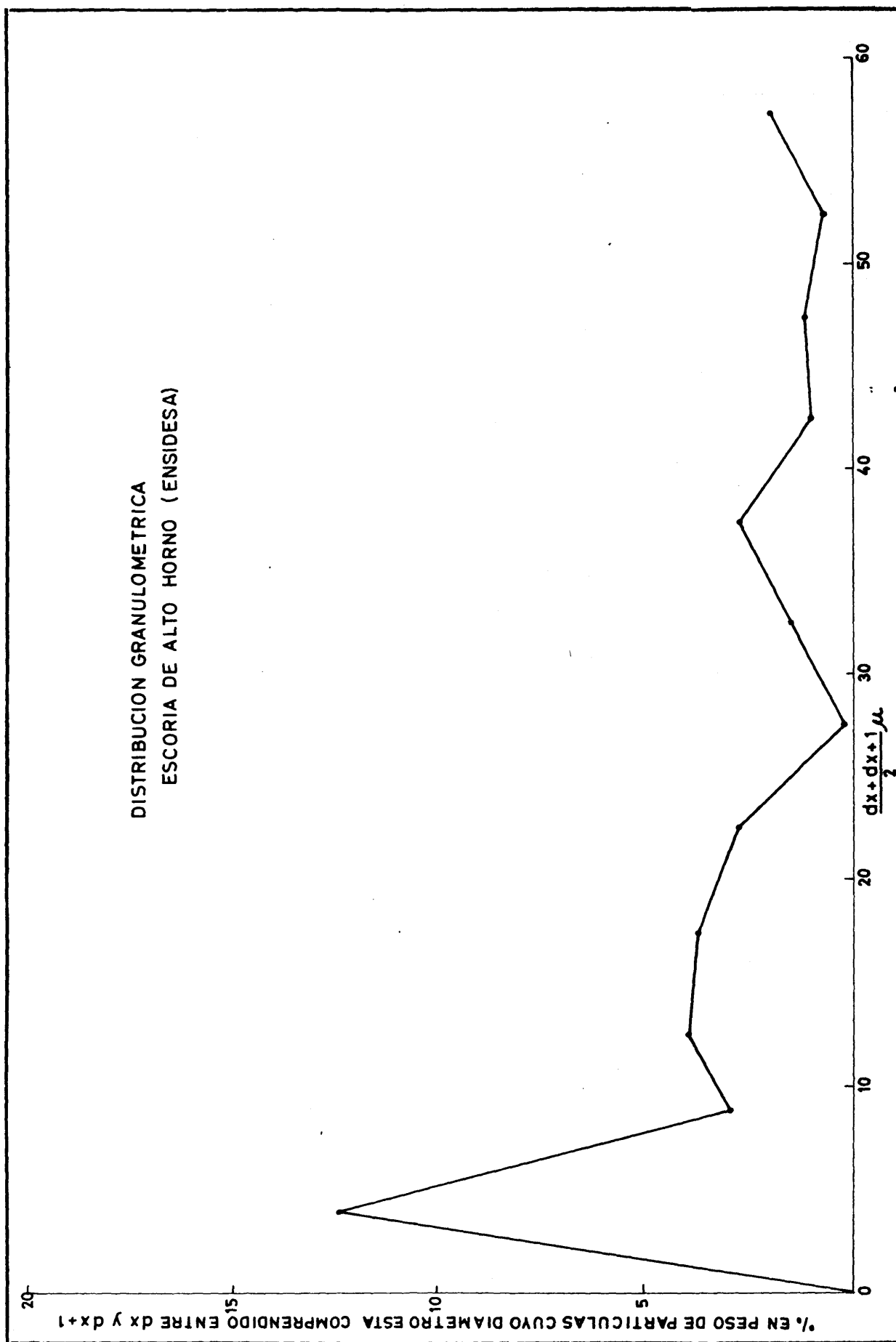


FIG. 17





### 5.1.3. Estudio difractométrico de los cementos portland utilizados

#### Cementos Portland

Se han obtenido los difractogramas de los tres cementos Portland empleados en este estudio, en igualdad de condiciones operatorias, a fin de poder establecer comparaciones de orden semicuantitativo.

De la tabla siguiente se deduce que de la simple lectura de los picos ó máximos correspondientes a cada componente potencial, se puede obtener una idea aproximada de las proporciones en que aquéllas se encuentran en cada momento.

Se han elegido los máximos de difracción más característicos de cada componente tomando como altura de los picos sus valores netos, descontando el fondo estadístico.

2 $\theta$ medido	11'69°		51'86°		31'13°		33'14°		33'85°	
Cemento.	SO <sub>4</sub> Ca 2H <sub>2</sub> O		SC <sub>3</sub>		-SC <sub>2</sub>		AC <sub>3</sub>		FAC <sub>4</sub>	
	% peso	pico neto	% peso	pico neto	% peso	pico neto	% peso	pico neto	% peso	pico neto
Rezola	3'2	-	47'5	59	25'1	10	8'2	11	10'9	12
Valderri vas	4'9	-	35'2	55	26'1	21	9'9	13	12'8	12
Cía Va- lenciana	3'5	-	32'3	44	33'1	33	12'0	21	7'9	4

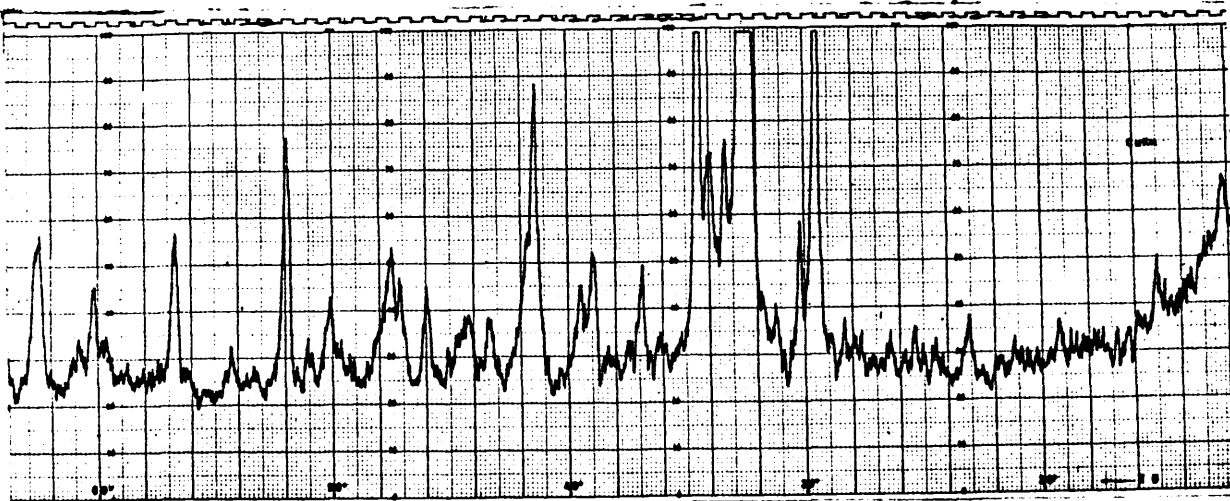
Tabla nº 1.

Se observa una buena concordancia entre el análisis químico y el difractométrico. Se exceptúa el  $\text{FAC}_4$  que no se diferencia bien en los cementos Rezola y Valderrivas. La presencia de  $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solo se ha puesto de manifiesto en el cemento Valderrivas, con un contenido de 4'9 % en  $\text{SC}_3$ .

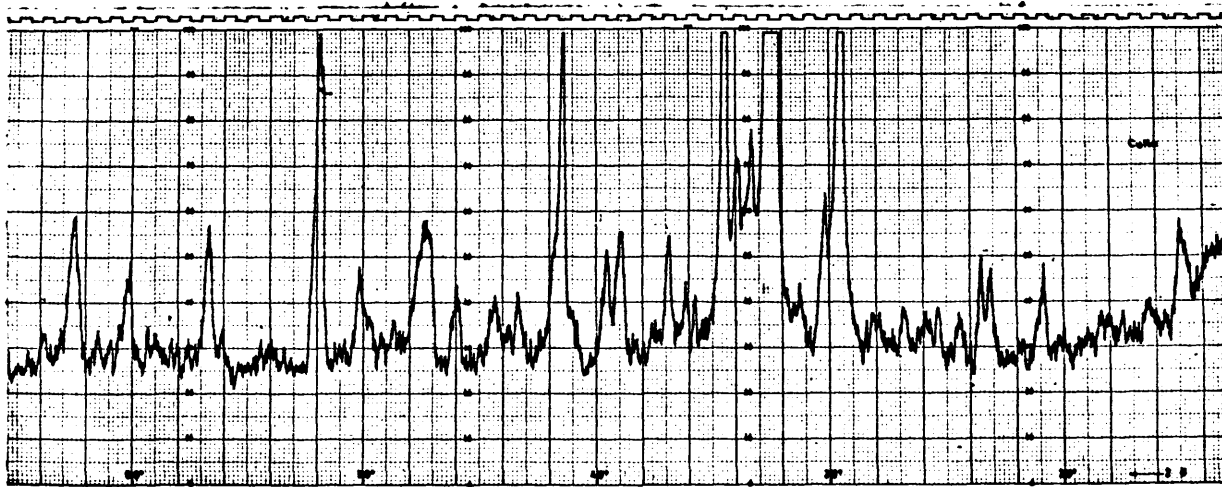
#### Materiales de adición

Al igual que en los cementos, los difractogramas para las seis adiciones empleadas en esta investigación, se obtuvieron en igualdad de condiciones operatorias, si bien en este caso, dada la complejidad de los materiales, únicamente puede pretenderse un análisis mineralógico cualitativo y una estimación semicuantitativa de la proporción de fase vítrea.

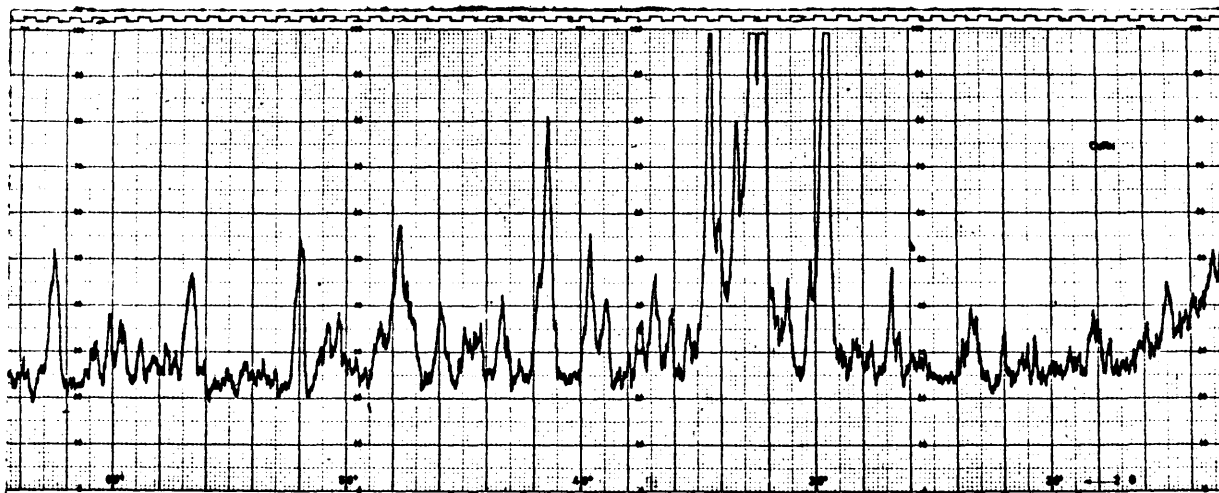
El estudio de cada uno de los difractogramas se da en los cuadros siguientes, haciendo al final un breve comentario acerca de la proporción de fase cristalina en cada uno de ellos. (Anteriormente se recoge la fotografía reducida del registro gráfico obtenido para cada uno de los materiales, fig. 18, 19 y 20).



CEMENTO PORTLAND DE LA CIA. REZOLA



CEMENTO PORTLAND DE LA CIA. VALDERRIVAS



CEMENTO PORTLAND DE LA CIA. VALENCIANA

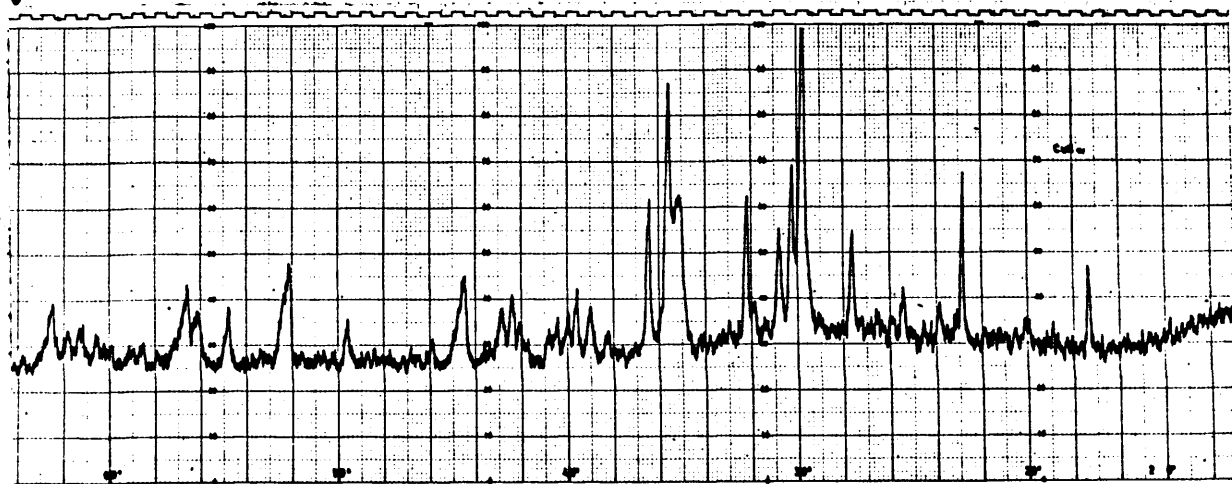


Puzolana de Ciudad Real

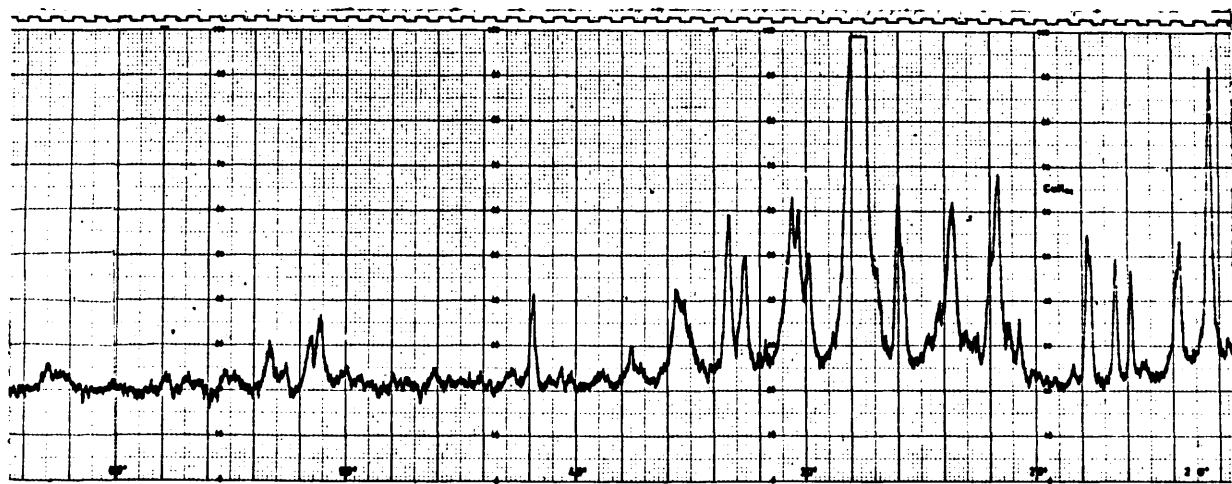
<u>2 <math>\theta</math></u>	<u>d (<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>Compuesto</u>
35,45	2,52	Magnetita
62,72	1,48	
57,16	1,61	
29,75	2,99	Ghelenita (zeolita)
9,50	9,30	
17,35	5,20	
29,96	2,98	Wolastonita
27,00	3,30	
49,78	1,83	
35,11	2,55	Silicato Alumínico
40,42	2,22	
22,30	3,88	Silicato Orto-magnésico
36,40	2,46	
35,55	2,51	
36,40	2,46	Silicato Férrico-magnésico
52,15	1,75	
35,55	2,52	

Puzolana de Canarias

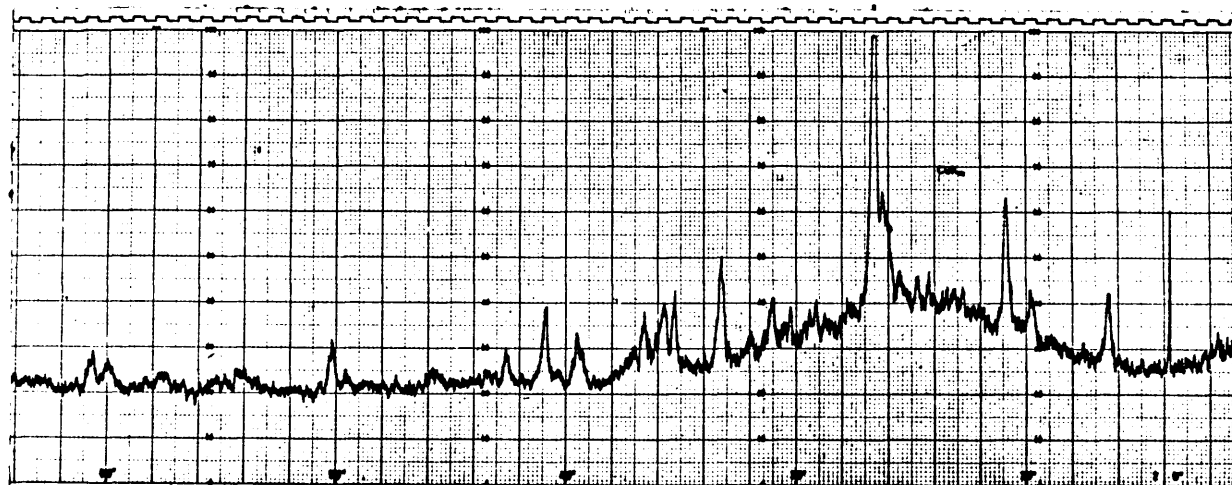
<u>2 <math>\theta</math></u>	<u>d (<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>Compuesto</u>
12,35	7,16	Caolinita
21,99	4,03	
29,89	2,98	Anortita
27,90	3,19	
35,67	2,51	
26,00	3,42	Leucita
16,52	5,36	
27,40	3,25	
20,70	4,28	Microdina
41,83	2,15	
15,88	5,57	Analcita
30,32	2,94	



PUZOLANA DE CIUDAD REAL



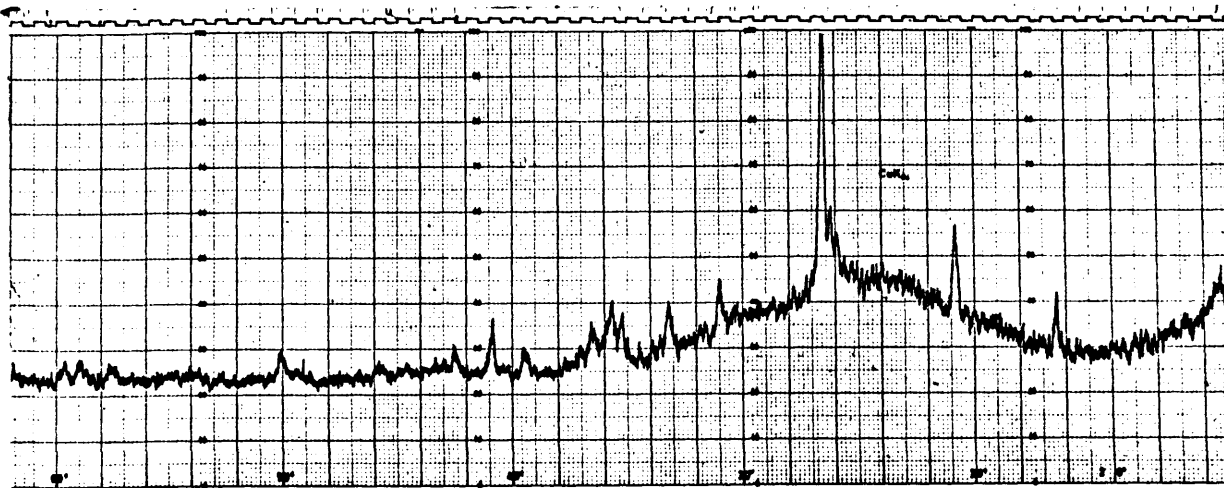
PUZOLANA DE CANARIAS



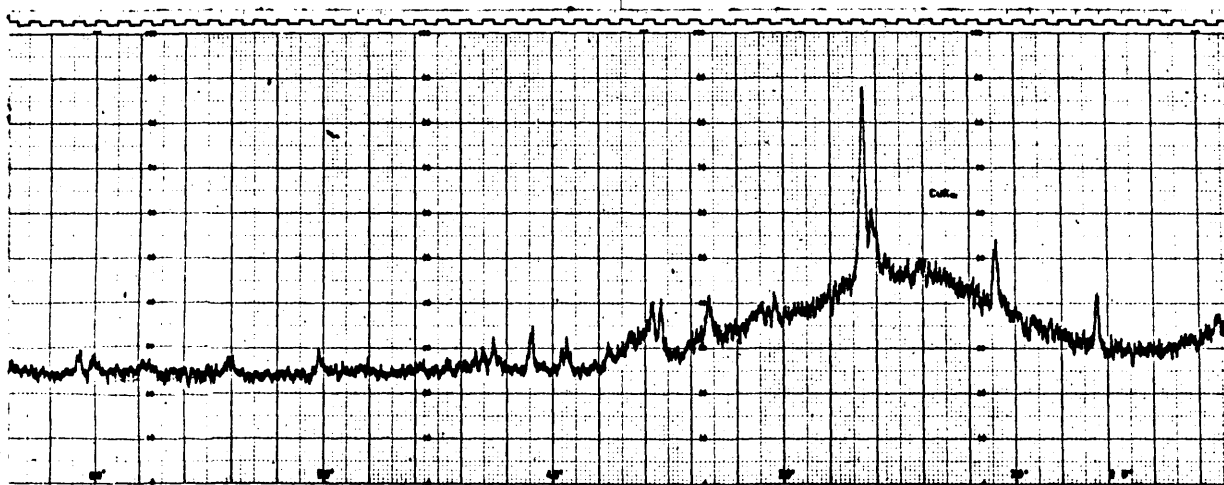
CENIZA DE ENSIDESA



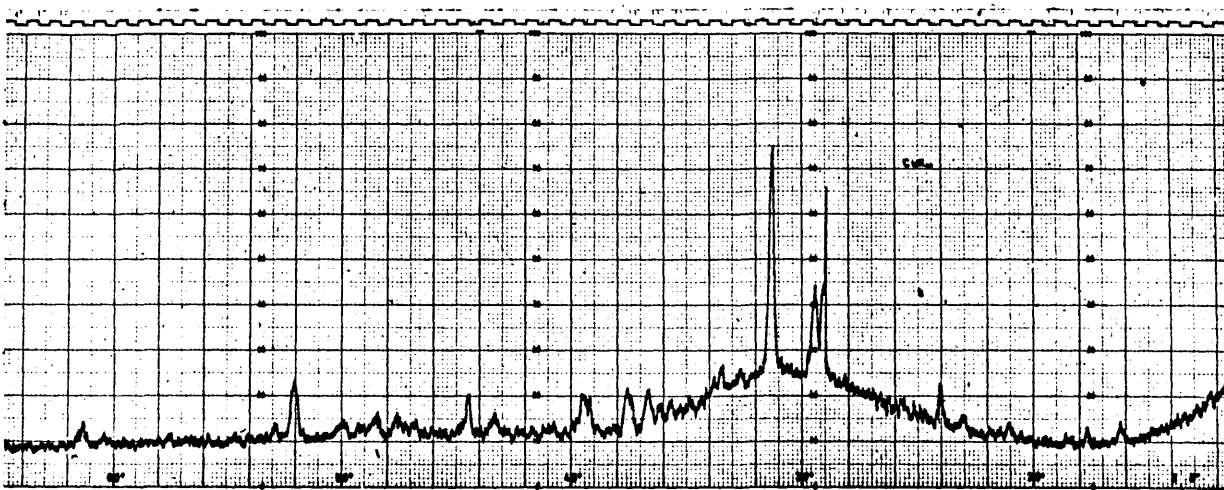




CENIZA ENESA 72624



CENIZA ENESA 72660



ESCORIA DE ENSIDESA



Ceniza de Ensidesa

<u>2 <math>\theta</math></u>	<u>d (<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>Compuesto</u>
20, 37	4, 45	Cuarzo
26, 66	3, 34	
26, 10	3, 41	Mullita
40, 83	2, 20	
60, 90	1, 52	
33, 21	2, 69	Hematites
35, 72	2, 51	

Ceniza Enesa 72660

<u>2</u>	<u>d (<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>Compuesto</u>
20, 84	4, 25	Cuarzo
26, 66	3, 34	
26, 25	3, 41	Mullita
40, 87	2, 20	
35, 70	2, 51	Hematites
33, 21	2, 69	
52, 92	1, 73	

Ceniza Enesa 72624

<u>2 <math>\theta</math></u>	<u>d (<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>Compuesto</u>
20, 85	4, 45	Cuarzo
26, 52	3, 34	
26, 19	3, 39	Periclase
40, 35	2, 20	
33, 20	2, 69	Hematites
35, 65	2, 51	
35, 65	2, 51	Ferrito Cálculo
50, 04	1, 82	

Escoria de Ensidesa

<u>2</u>	<u>d (<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>Compuesto</u>
29, 40	3, 04	Silicato Cálculo
30, 20	2, 70	
47, 58	1, 90	
31, 25	2, 85	Ghelenita
52, 07	1, 75	
36, 67	2, 43	

La proporción de fase vítrea se puede deducir de la altura de la banda de absorción que presenta el fondo de los difractogramas entre 20 y 40 grados. De acuerdo con esto se tiene:

Cementos

Escasa proporción de fase vítrea.

Puzolanas

Escasa proporción de fase vítrea.

Cenizas

Mucha proporción de fase vítrea.

Escoria

Bastante proporción de fase vítrea, pero menos que en las cenizas.

5.1.4. Examen microscópico

Como ya se dijo anteriormente, con el examen microscópico se pretende obtener una idea morfológica de los materiales, tal como se emplearon para fabricar los cementos mixtos.

Los datos que aporta este examen, unidos a los del análisis granulométrico y superficie específica se complementan dando una idea bastante exacta del comportamiento de los materiales desde este punto de vista, tan importante para comprender los fenómenos físicos y químicos que se verificaron en las pastas de cemento.

En algunos casos, como el de la ceniza de ENESA 72660 II, se aprecia que la forma de sus granos, en un tanto por ciento muy elevado, es perfectamente esférica y en general, tal como puede comprobarse en las fotografías de los diferentes materiales, figuras (21 a 25) que se recogen a continuación, el error que se comete al considerar los granos como esferas es muy pequeño.

#### 5.1.5. Análisis térmico diferencial de las cenizas

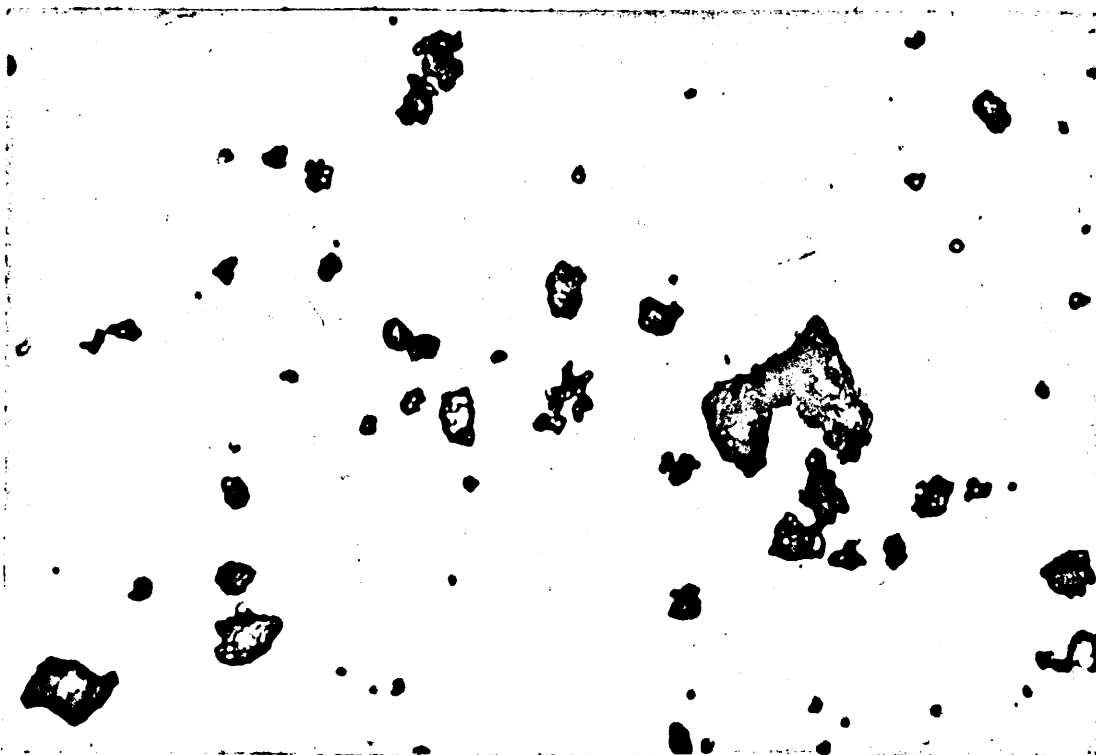
Esta técnica se aplica fundamentalmente a las cenizas para determinar en ellas el contenido de carbón.

El conocimiento de este dato es muy importante porque el carbón tiene un marcado efecto en el grado de reactividad de las cenizas.

En los gráficos de las tres cenizas que se dan a continuación fig. (26) se puede apreciar, entre 450 y 700 °C, un pico exotérmico que indica claramente la existencia de carbón inquemado. En ellos, teniendo en cuenta la mayor sensibilidad empleada con la ceniza de ENESA 72624, se puede determinar que el mayor contenido en carbón, sin que éste sea importante, lo da la ceniza de ENSIDESA y que las dos de ENESA tienen cantidades muy parecidas.



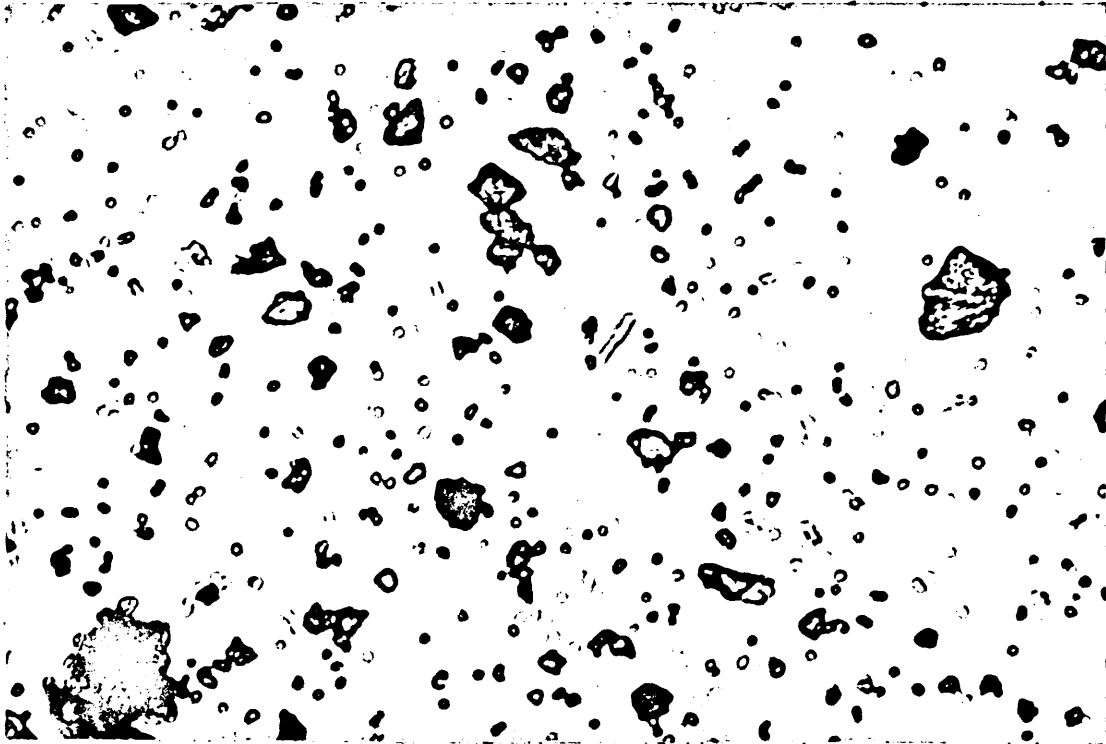
CEMENTO RAFF



CEMENTO REZOLA

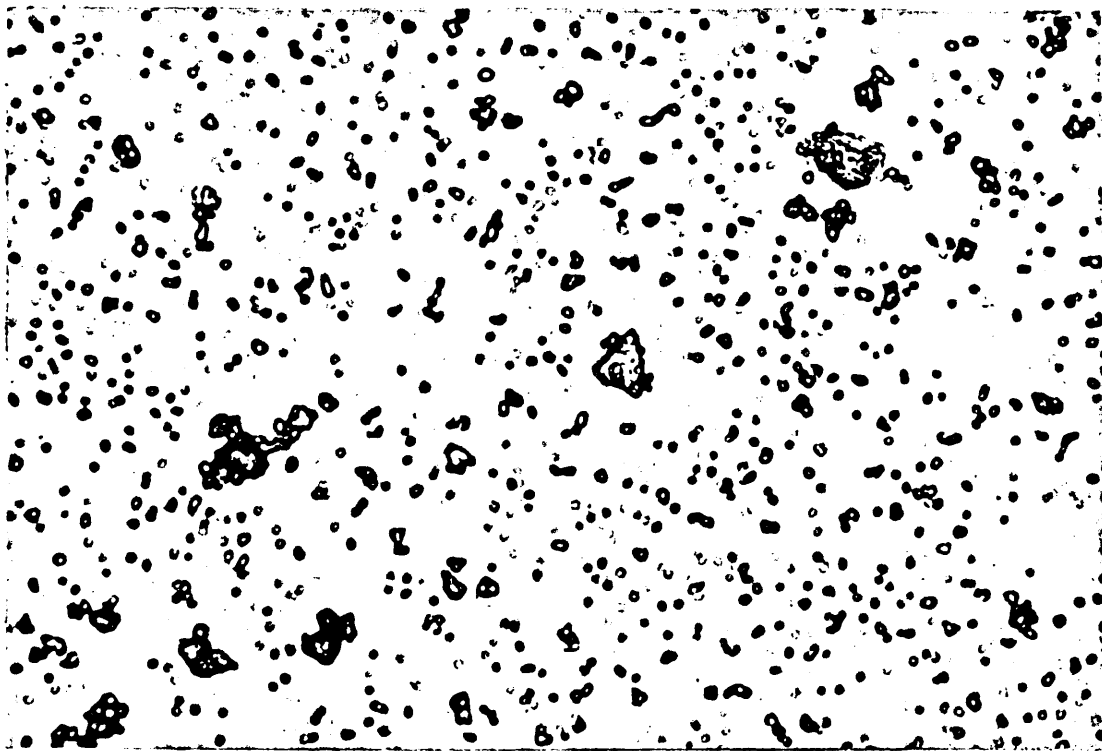




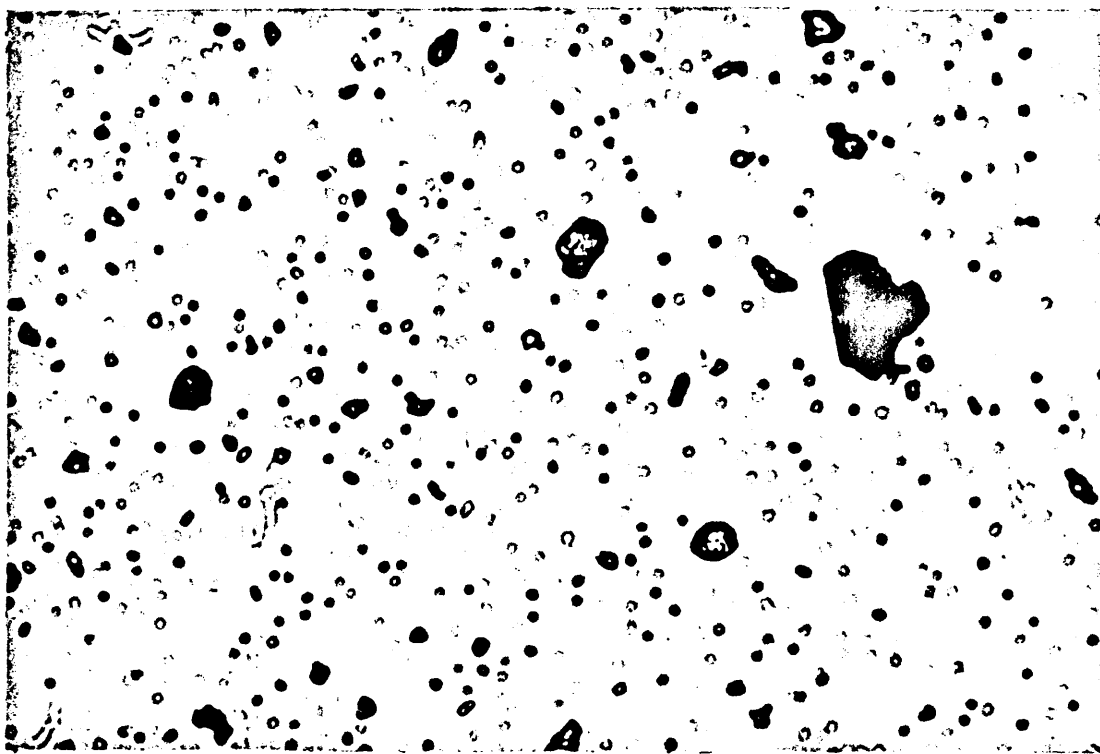


CEMENTO VALDERRIVAS



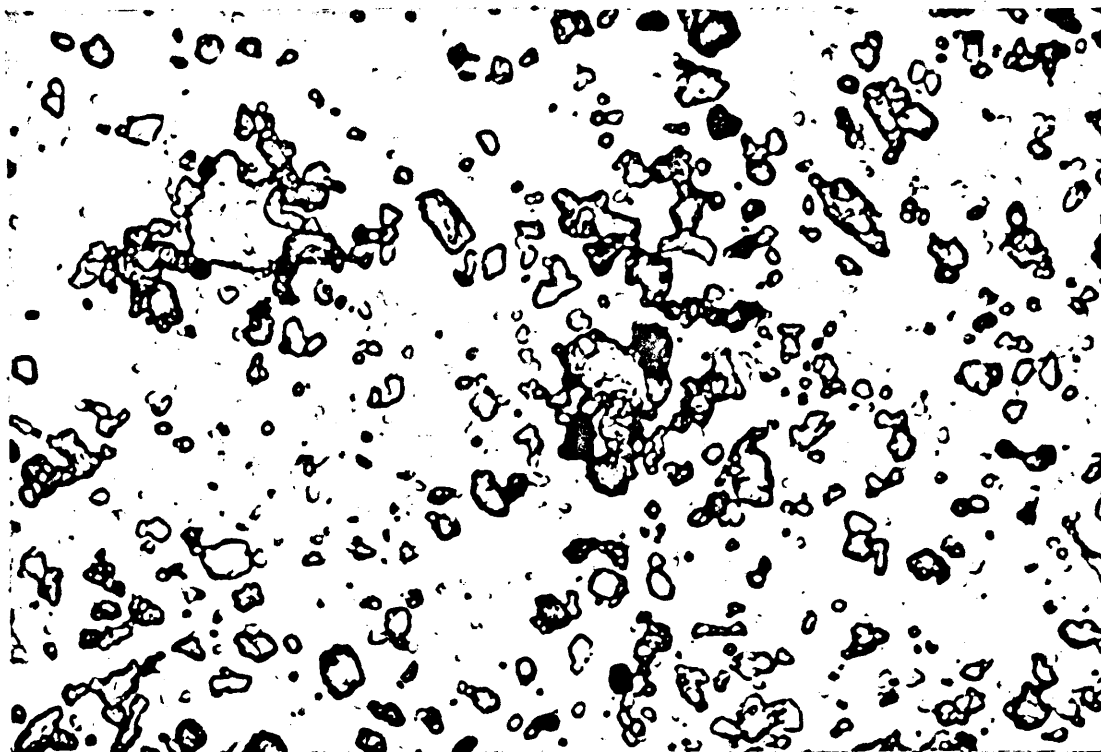


PUZOLANA DE CANARIAS

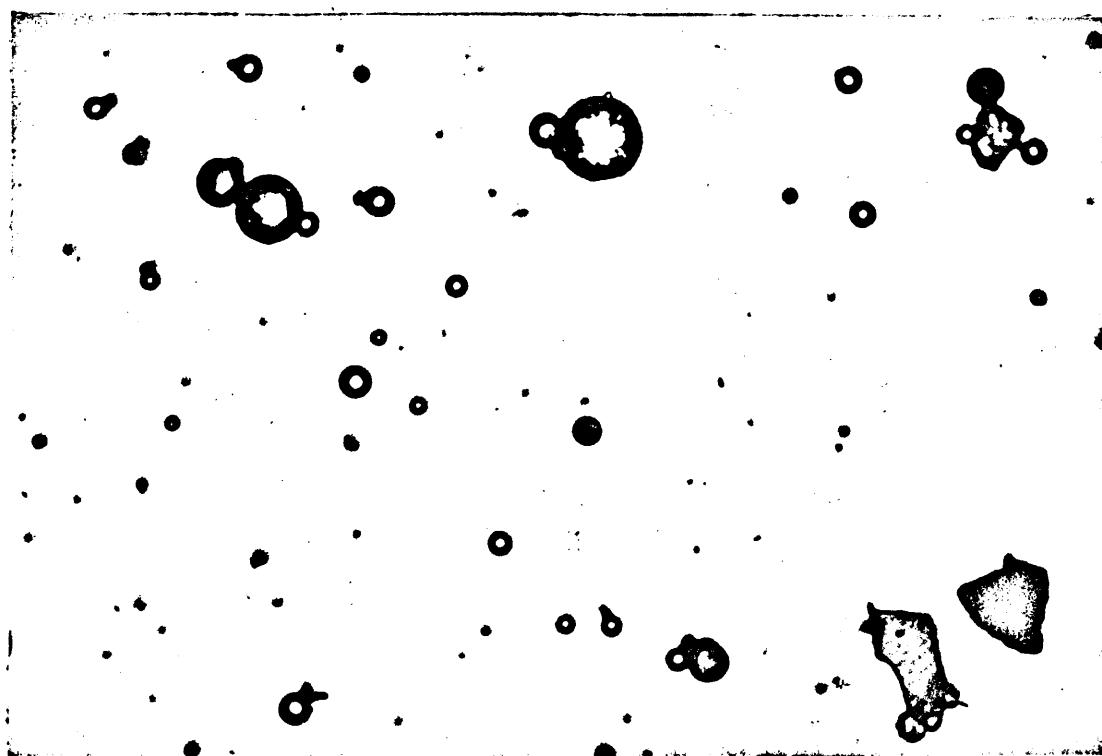


PUZOLANA DE CIUDAD REAL



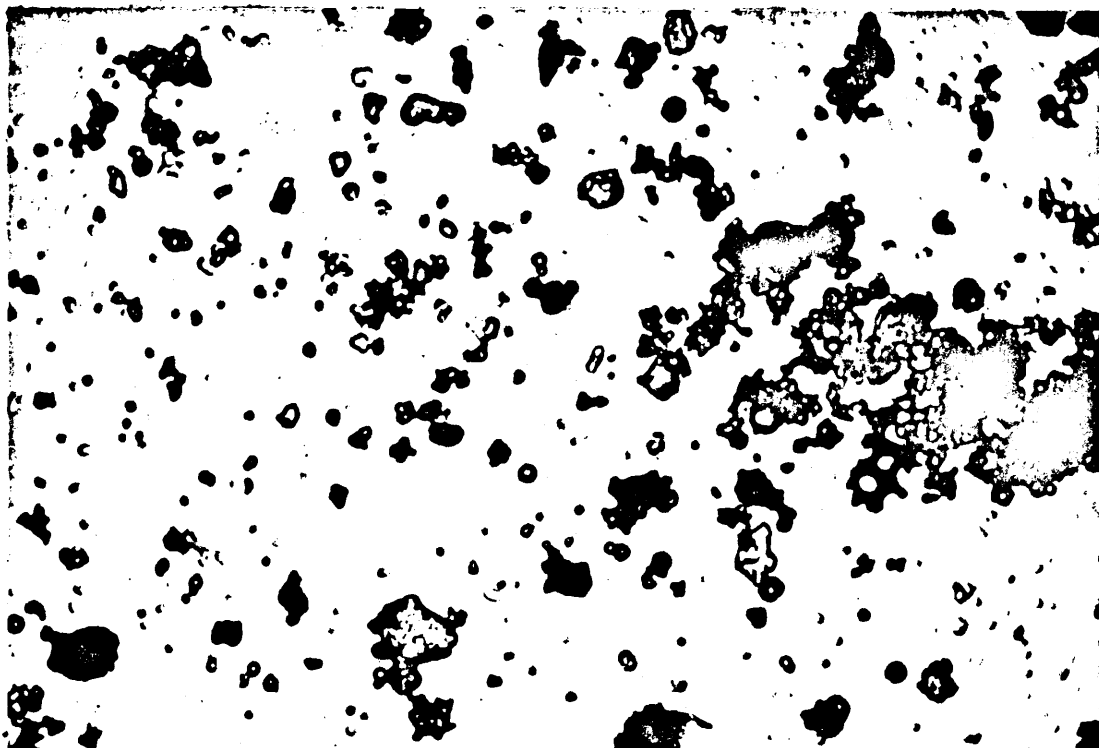


CENIZA ENESA 72624

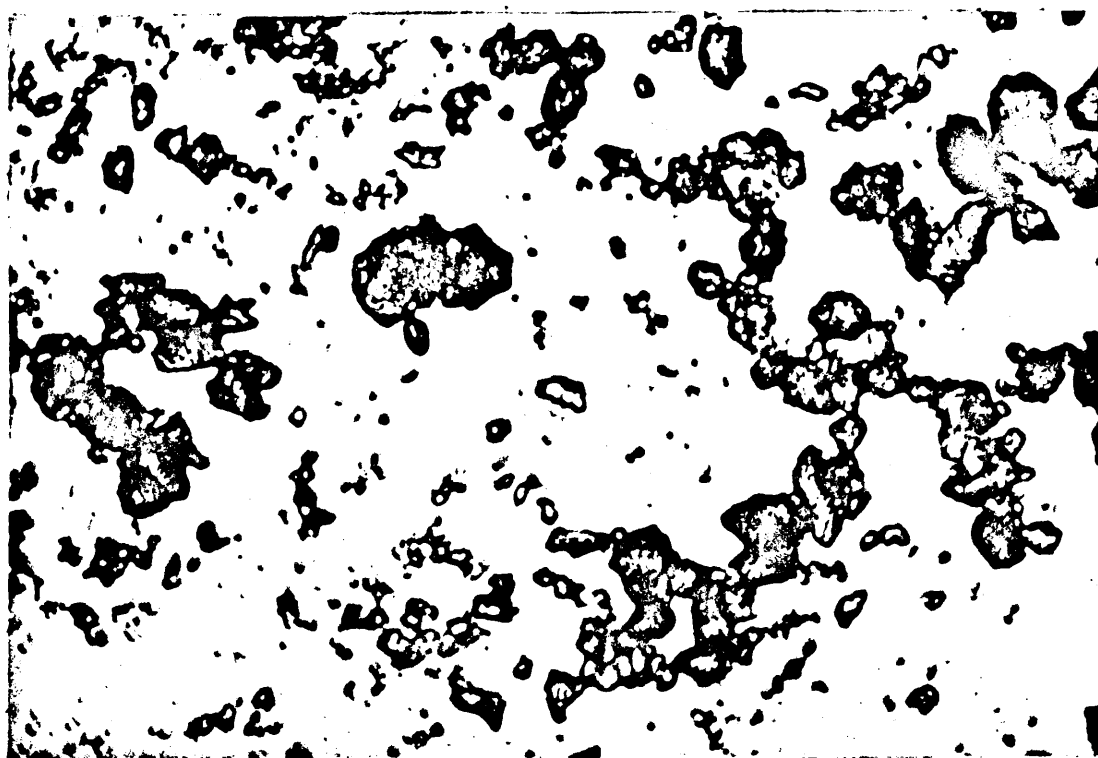


CENIZA ENESA 72660





CENIZA - ENSIDESA



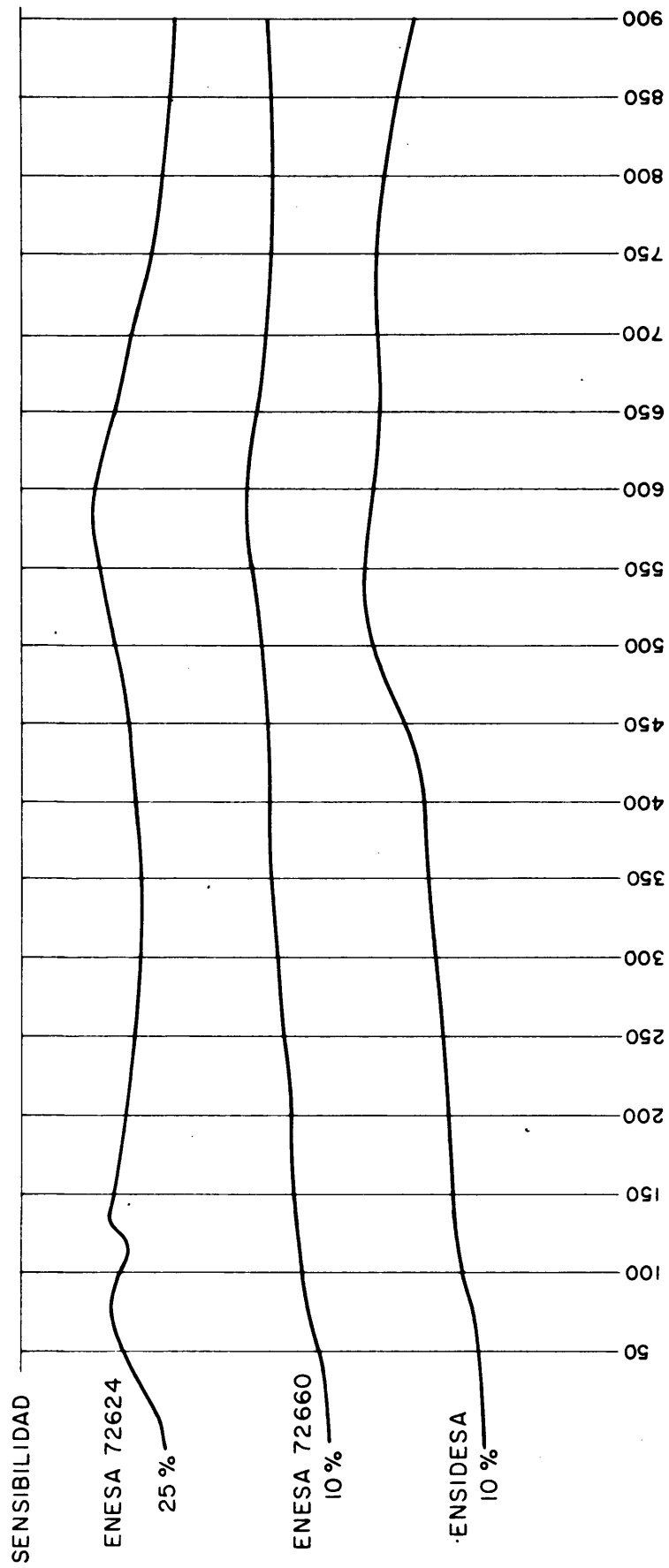
ESCORIA-ENSIDESA





# CENIZAS

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO 10° C / minuto





### 5.1.6. Estudio comparativo de las características evaluadas en los distintos materiales

#### Cementos

El cálculo de la composición potencial mineralógica, deducida de los datos del análisis químico, pone de manifiesto las diferencias que, desde ese punto de vista, existen entre los tres cementos utilizados en este estudio. El cemento portland Rezola se caracteriza por tener un contenido elevado de silicato tricálcico y un porcentaje bajo de aluminato tricálcico. El portland Valderrivas y el procedente de la Compañía Valenciana son similares en cuanto a su contenido en silica to bi y tricálcico. Difieren sin embargo entre sí en el por ciento de aluminato. Así, el portland de la Compañía Valenciana presenta un 12,0 % de aluminato tricálcico y un 7,9 de ferrito aluminato tetracálcico, mientras que el cemento Valderrivas contiene el 9,9 y 12,8 respectivamente de aluminato tricálcico y ferrito aluminato tetracálcico.

La composición potencial mineralógica calculada coincide, en líneas generales, con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

En cuanto a la finura de molido, la medida de la superficie específica (Blaine y Wagner) ponen de manifiesto que, en su conjunto, los tres cementos no difieren sensiblemente entre sí, y que la distin

ta distribución granulométrica que presentan se compensa, de tal forma que el valor de la superficie específica resulta ser prácticamente igual.

El estudio comparativo de la distribución granulométrica pone sin embargo de manifiesto que el que presenta una mayor fracción de partículas cuyo diámetro está comprendido entre 0-30 micras, es el cemento Rezola. A este le sigue el Valderrivas y es el de la Compañía Valenciana el que tiene una fracción menor, en ese intervalo.

Como es lógico, el orden se invierte al considerar la fracción de partículas cuyo diámetro es superior a 60 micras.

El desarrollo de resistencia mecánica de los cementos en estudio, a lo largo del tiempo, responde a las características específicas que los definen. Amasados todos ellos, de acuerdo con el vigente pliego de condiciones para la recepción de los conglomerantes hidráulicos, se observa que, en las primeras edades, la resistencia a flexotracción y compresión de los cementos Rezola y Valderrivas es superior a la del cemento de la Compañía Valenciana. Tal resultado es totalmente previsible si se tiene en cuenta, por un lado, su composición potencial y por otro el por ciento de finos que se deduce de la curva granulométrica. En efecto, a pesar de que el cemento de la Compañía Valenciana es el que presenta un contenido de aluminato tricálcico más elevado, lo cierto es que la suma de aluminato tricálcico y silicato tri

cálcico, componentes responsables de las resistencias mecánicas, en las primeras edades, es superior tanto en el cemento Rezola como en el Valderrivas. Por otro lado, de la distribución granulométrica, deducida de la turbidimetría Wagner, se deduce que el cemento Rezola, y el Valderrivas presentan un por ciento mayor de la fracción comprendida entre 0 y 30 micras.

También era de preveer, como sucede en efecto, que el incremento de resistencias mecánicas, a largo plazo, sería mayor en el cemento de la Compañía Valenciana que en las otras dos. De ello es responsable el silicato bicálcico, y tal componente lo presenta en mayor proporción el cemento de la Compañía Valenciana, 33,1 % frente a un 26,6 y 25,1 % del Valderrivas y Rezola respectivamente.

Todo ello determina que, a pesar de que a la edad de 28 días, las resistencias a la compresión del cemento de la Compañía Valenciana son superadas por las de los cementos Rezola y Valderrivas en un 35 % y 32 % respectivamente, a los 180 días de edad la diferencia es de 22 y 18 % y al año de 13 y 17 % respectivamente.

En cuanto a la estabilidad de volumen, los tres cementos utilizados, son perfectamente estables.

#### Puzolanas

Como ya se indicó se han utilizado una puzolana procedente de Canarias y otra procedente de Ciudad Real.

Organolépticamente la diferencia entre ambas es notable. La puzolana canaria, que puede clasificarse como un tuff, presenta un color amarillo rojizo, es untosa al tacto y fácilmente pulverizable. Por el contrario, la puzolana de Ciudad Real, que se puede clasificar como un vidrio volcánico, es de color gris oscuro, más densa, de dureza frágil, y se pulveriza con dificultad.

Desde el punto de vista químico, y refiriendonos fundamentalmente a aquellos óxidos que pueden formar compuestos cementicios con el hidróxido cálcico, la diferencia entre ambos productos, también es notable. Mientras la puzolana canaria presenta un contenido de sílice y alúmina del 75,9 %, la procedente de Ciudad Real es sólo del 51,7 %. Por otro lado, el porcentaje de cal y de óxido férrico es del 27,5 % en la puzolana de Ciudad Real y del 5,57 % en la procedente de Canarias.

La fase alcalina que presenta la puzolana de Canarias es del 12,2 %, mientras que la puzolana de Ciudad Real sólo contiene el 2,8 %.

Todo ello hace suponer que desde el punto de vista mineralógico, la puzolana de Canarias está constituida por sílico-aluminatos sódicos y potásicos, que pueden reaccionar fácilmente en presencia de hidróxido cálcico, mientras que la puzolana de Ciudad Real está constituida por sílico-aluminatos férricos y cálcicos de carácter más

inerte frente al hidróxido cálcico.

Dado el caracter vítreo de estos materiales, los diagramas de difracción de rayos X presentan un fondo muy alto y pocos picos diferenciados. Por tanto, no es posible deducir de los mismos consecuencias definitivas sobre la verdadera composición mineralógica.

La diferencia tan notable que puede apreciarse en lo que se refiere a la superficie que presentan ambos productos, molturados durante el mismo tiempo y en las mismas condiciones, da idea de la diferencia de estructura que presentan ambos materiales.

#### Cenizas volantes

Desde el punto de vista químico, la diferencia entre las tres cenizas utilizadas en este estudio, es pequeña. Sin embargo, se puede observar que el valor de la pérdida al fuego, dato que está relacionado íntimamente con el por ciento de carbón residual que retiene la ceniza, es de un 2 % en la ceniza de ENSIDESA, y tres veces mayor en las otras dos cenizas utilizadas. La presencia de carbón en una ceniza volante, determina el bloqueo de los centros activos de la misma y por ello se disminuye su reactividad frente al hidróxido cálcico. De ahí el interés en conocer este dato.

En relación con los porcentos de sílice y alúmina, se observa una mayor proporción en la ceniza procedente de ENSIDESA que en las procedentes de ENESA, muy similares entre sí. La fase alcalina es



análoga en las tres muestras y el contenido en cal y óxido férrico es ligeramente menor en la ceniza de ENSIDESA que en las procedentes de ENESA.

La mayor diferencia entre estos materiales se encuentra en el grado de finura. De origen, la ceniza ENSIDESA presenta una superficie específica Blaine próxima a los 8.000 cm<sup>2</sup>/gr. mientras que las procedentes de ENESA son del orden de 2.000 cm<sup>2</sup>/gr. Como es lógico, tal circunstancia, unida a las mejoras características químicas de la ceniza ENSIDESA, en relación con las de ENESA, hacen presuponer un mejor comportamiento en lo que a sus características puzolánas se refiere.

#### Escoria de horno alto

El análisis químico de la escoria de horno alto, pone claramente de manifiesto su diferente composición respecto a las cenizas volantes y puzolanas naturales. Sólomente su caracter vítreo es similar al que, en mayor o menor grado, presentan aquéllas, pero la composición de las fases difiere sensiblemente de unas a otras y, por ello, también su comportamiento.

En la escoria utilizada, se cumple la condición de que la relación  $\frac{\text{CaC} + \text{MgC} + \text{Al}_2\text{C}_3}{\text{SiC}_2}$  es mayor de 1. Por otro lado, y según puede apreciarse en el diagrama de difracción de rayos X, su vitrificación es elevada. Ambas circunstancias la califican como un material hidráulicamente activo.

## 5.2. ESTUDIO DE LAS PASTAS HIDRATADAS.

### 5.2.1. Ensayos mecánicos

Los datos contenidos en este apartado, proceden de ensayos que se ajustan exactamente a las especificaciones del Pliego General de Condiciones para la recepción de conglomerantes hidráulicos. (30).

#### 1) Influencia de la adición.

Dado el carácter estadístico de los fenómenos de rotura, los datos que se presentan son los valores medios representativos obtenidos al romper una serie de probetas. Primero se rompió cada serie de probetas a flexo-tracción y luego, los dos trozos procedentes de cada probeta, se rompieron a compresión. La presentación de los datos de rotura de cada una de las series resultaría poco interesante y dilataría excesivamente esta Memoria, por ello sólo se incluyen a título de ejemplo, las tablas obtenidas para el cemento Rezola y para los cementos fabricados con él y con la ceniza ENESA 72624. Los datos correspondientes se resumen en una tabla general donde sólo figuran los valores medios, que, como ya se ha indicado, son los que tienen interés desde el punto de vista de este trabajo.

Para facilitar la interpretación de los datos, de la tabla citada, éstos son representados gráficamente en las figuras 27 a 38.

CONGLOMERANTE: Cemento Portland Rezola P-350

Número del grupo de probetas.	CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg/cm2									
	FLEXO-TRACCION				COMPRESION					
	28 días	90 días	180 días	360 días	28 días Trozo-Trozo I II	90 días Trozo-Trozo I II	180 días Trozo-Trozo I II	360 días Trozo-Trozo I II		
1	79,0	77,7	73,9	81,0	487-487	574-564	574-578	603-584		
2	74,0	74,5	78,0	83,0	473-480	581-588	581-578	552-540		
3	76,6	77,0	77,2	77,5	493-487	557-567	564-598	574-594		
4	74,4	80,5	80,2	81,1	483-473	578-554	594-601	578-584		
5	74,8	73,5	81,6	77,8	490-476	551-547	605-598	540-540		
6	75,9	78,0	80,4	82,5	480-480	574-561	574-584	567-601		
7	76,4	81,5	78,5	84,0	480-487	527-544	554-551	605-610		
8	75,0	76,5	77,0	75,1	490-483	578-574	591-591	616-597		
9	75,6	78,5	76,5	79,1	460-503	554-557	598-584	601-574		
10	71,4	78,4	81,0	81,4	493-469	561-564	564-561	584-603		
11	74,2	77,1	79,1	76,6	476-487	530-578	571-591	603-597		
12	76,4	76,5	80,9	80,9	493-473	557-564	574-564	594-591		
Valores medios	75,3	77,5	78,7	80,0	483	562	580	585		

Tabla nº 2

CONGLOMERANTE: 90 % de cemento Portland Rezola P-350 y 10 % de ceniza Enesa (Ponferrada) - 72624-I

CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg/cm2.									
Número del grupo de probetas.	FLEJO-TRACCION				COMPRESION				
	28 días	90 días	180 días	360 días	28 días Trozo-Trozo I II	90 días Trozo-Trozo I II	180 días Trozo-Trozo I II	360 días Trozo-Trozo I II	
1	69,2	84,7	85,4	84,2	466-449	571-574	605-601	629-635	
2	70,2	75,9	84,9	82,2	456-460	588-581	581-557	578-578	
3	70,9	81,5	83,2	83,7	453-463	581-588	605-621	605-635	
4	69,6	82,6	84,7	86,1	436-443	601-598	635-618	597-603	
5	69,7	82,0	84,4	81,6	449-466	591-578	628-638	705-699	
6	71,7	81,9	83,6	85,4	466-449	574-594	611-618	611-618	
7	72,7	81,0	80,1	90,4	463-483	574-567	608-628	578-571	
8	70,0	83,0	81,1	85,0	453-463	578-571	594-615	635-622	
9	71,4	81,4	80,6	84,0	446-469	581-591	621-618	618-635	
10	71,2	85,2	84,0	83,0	466-460	611-618	625-628	616-622	
11	70,5	79,2	78,0	83,1	460-453	584-574	635-635	622-629	
12	70,9	82,0	84,0	85,0	463-466	571-598	605-635	635-605	
Valores medios	70,7	81,7	82,8	84,5	458	585	615	620	

Tabla nº 3.

CONGLOMERANTE: 80 % de cemento Portland Rezola P-350 y 20 % de ceniza Enesa (Ponferrada) - 72624-I

Número del grupo de probetas.	CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg/cm2.									
	FLEXO-TRACCION				COMPRESION					
	28 días	90 días	180 días	360 días	28 días Trozo-Trozo I II	90 días Trozo-Trozo I II	180 días Trozo-Trozo I II	360 días Trozo-Trozo I II		
1	67,1	80,9	93,6	88,1	389-389	571-564	654-641	641-648		
2	68,7	86,2	86,6	91,0	395-405	530-547	616-635	629-635		
3	67,1	84,0	87,5	93,3	382-419	554-564	608-631	618-641		
4	64,6	88,4	89,8	99,0	382-385	527-534	578-597	661-680		
5	66,6	81,1	89,3	94,1	399-402	557-557	648-654	622-591		
6	69,2	85,2	89,5	94,9	389-412	567-551	611-628	620-638		
7	69,1	83,2	91,0	98,0	433-436	547-551	635-629	616-616		
8	66,9	85,5	89,0	99,8	399-399	567-564	629-635	597-616		
9	68,9	83,6	88,2	93,5	409-392	561-557	628-631	638-641		
10	70,7	84,9	82,1	88,3	405-379	605-601	635-597	667-629		
11	67,1	86,7	86,5	94,0	416-385	564-564	552-578	616-603		
12	68,7	85,6	88,8	94,8	419-382	547-571	608-611	620-618		
Valores medios	67,9	84,6	88,5	94,1	400	559	620	629		

Tabla nº 4

CONGLOMERANTE: 70 % de cemento Portland Rezola P-350 30 % de cemento Enesa (Ponferrada)

CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg/cm2.												
Número del grupo de probetas.	FLEXO-TRACCION				COMPRESION							
	28 días	90 días	180 días	360 días	28 días Trozo-Trozo I II	90 días Trozo-Trozo I II	180 días Trozo-Trozo I II	360 días Trozo-Trozo I II				
1	63,9	84,1	95,7	98,1	372-352	530-527	661-641	616-648				
2	64,0	76,7	98,1	98,1	375-358	530-544	597-616	654-641				
3	63,0	82,0	92,6	93,1	369-365	537-530	601-638	608-641				
4	64,9	75,2	96,6	96,6	375-372	567-524	629-603	610-622				
5	63,9	86,0	90,1	90,1	355-375	483-513	629-610	540-542				
6	65,1	83,2	95,0	95,1	385-348	537-540	615-625	615-635				
7	63,5	85,2	95,1	95,1	382-369	527-513	667-661	641-648				
8	66,0	81,7	95,4	95,4	365-365	557-551	591-603	648-635				
9	63,4	83,6	93,1	93,4	358-375	534-530	625-638	615-641				
10	65,7	85,0	95,8	95,8	342-362	554-551	610-584	648-654				
11	65,6	87,1	83,4	83,4	355-375	540-534	610-603	622-622				
12	65,0	81,6	94,5	94,8	358-365	530-537	601-615	608-635				
Valores medios	64,5	82,6	93,8	94,1	366	534	620	625				

Tabla nº 5.

CONGLOMERANTE: 60 % de cemento Portland Rezola P-350 y 40 % de ceniza  
Enesa (Ponferrada) 72624-I

Número del grupo de pro- betas.	CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg/cm2.									
	FLEXO-TRACCION				COMPRESION					
	28 días	90 días	180 días	360 días	28 días Trozo-Trozo I II	90 días Trozo-Trozo I II	180 días Trozo-Trozo I II	360 días Trozo-Trozo I II		
1	58,7	79,2	90,6	90,3	274-294	503-500	635-611	616-597		
2	60,0	85,2	86,9	95,8	290-305	463-480	581-537	571-565		
3	58,4	80,9	89,7	92,8	298-294	466-493	557-579	574-591		
4	58,9	83,0	91,6	95,6	271-288	487-449	581-584	578-584		
5	59,4	81,0	93,3	96,9	311-284	473-476	527-487	559-546		
6	59,0	82,5	91,6	93,8	308-298	469-490	561-574	567-598		
7	59,5	82,0	91,8	96,9	335-321	527-540	597-597	629-610		
8	58,0	82,6	87,5	91,5	290-294	466-473	533-557	591-584		
9	60,2	78,7	90,5	92,5	288-308	473-487	574-579	598-591		
10	59,4	75,9	91,5	86,4	290-298	476-483	551-588	597-584		
11	57,3	84,7	92,0	93,1	311-281	466-416	557-557	559-565		
12	60,4	84,6	90,9	94,1	290-305	473-487	557-561	567-574		
Valores medios	59,1	81,7	90,7	93,3	297	480	568	583		

Tabla nº 6.

CONGLOMERANTE: 50 % de cemento Portland Rezola P-350 y 50 % de ceniza Enesa (Ponferrada) 72624

Número del grupo de probetas	CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg/cm <sup>2</sup>									
	FLEXO-TRACCION				COMPRESION					
	28 días	90 días	180 días	360 días	28 días Trozo-Trozo I II	90 días Trozo-Trozo I II	180 días Trozo-Trozo I II	360 días Trozo-Trozo I II		
1	46,0	73,1	86,4	87,8	234-234	419-409	517-514	521-527		
2	44,2	67,6	84,1	88,8	224-240	395-426	463-463	489-508		
3	49,0	80,0	86,9	87,5	244-220	399-412	473-493	510-527		
4	46,0	74,0	93,1	93,0	234-234	419-412	480-517	521-546		
5	47,4	84,6	85,9	93,4	227-237	382-385	446-463	495-489		
6	45,9	73,6	88,4	88,1	240-220	389-422	476-490	507-530		
7	48,2	73,9	85,0	80,9	240-237	409-399	493-483	521-514		
8	46,0	73,9	88,0	86,1	224-224	405-412	473-480	522-565		
9	47,2	77,4	87,1	87,0	237-240	422-412	490-493	530-527		
10	46,4	84,2	89,8	87,9	220-224	419-422	514-534	552-546		
11	48,0	83,5	88,4	84,4	220-227	399-399	453-443	470-476		
12	45,2	76,2	88,1	88,6	240-224	389-399	473-476	530-510		
Valores medios	46,6	76,8	87,6	87,8	232	406	483	518		

Tabla nº 7.



Las gráficas correspondientes a los otros cementos y sus mezclas con las distintas adiciones presentan al mismo hábito, como se puede comprobar fácilmente en el cuadro de resistencias medias. A continuación se insertan brevemente las distintas curvas, empezando por la del cemento puro, cuya curva se incluye en todas las figuras antes mencionadas, para facilitar su estudio.

### Cementos Rezola

#### Resistencia a flexo-tracción

A los 28 días, ya casi ha alcanzado su valor máximo, su aumento hasta 360 días es muy reducido.

#### Resistencia a compresión

La curva presenta aumentos más acusados con el tiempo, no obstante, su pendiente disminuye rápidamente al transcurrir éste y es casi nula en el tramo de 180 a 360 días.

### Cemento Rezola-ceniza ENESA 72624.

#### Resistencia a flexotracción (Fig. 27)

La mezcla 90/10 se comporta de una forma muy parecida al cemento puro, pero con resistencias ligeramente superiores. El resto de las mezclas ofrecen valores inferiores a los del cemento puro a 28 días, siendo éstos tanto más bajos cuanto mayor es la proporción de adición. Sin embargo, la pendiente de las curvas varía proporcionalmente.

# CUADROS RESUMENES DE RESISTENCIAS MEDIAS

VALORES MEDIOS DE LAS CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg./cm<sup>2</sup>, DE LOS MORTEROS FABRICADOS CON LOS CONGLOMERANTES BINARIOS CORRESPONDIENTES AL CEMENTO

Edad en días	Ensayo	Cemento solo	% DE CENIZA ENESA (PONFERRADA) 72624-I					% DE CENIZA ENESA (PONFERRADA) 72660-II					% DE CENIZA VOLANTE DE ENSIDESA					% DE ESCOR				
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
28	Flexo-Tracción	75.3	70.7	67.9	64.5	59.1	46.6	76.7	74.7	66.0	57.0	43.9	85.0	88.8	86.0	85.0	77.4	74.9	73.0	73.0	73.0	73.0
	Compresión	483	458	400	366	297	232	484	432	368	301	213	575	578	542	509	451	504	469	469	469	469
90	Flexo-Tracción	77.5	81.7	84.6	82.6	81.7	76.8	86.6	85.7	81.0	77.1	66.1	93.8	101.4	98.0	97.0	95.4	76.2	76.8	76.8	76.8	76.8
	Compresión	562	585	567	534	480	406	593	591	554	508	389	637	637	625	571	489	567	551	551	551	551
180	Flexo-Tracción	78.7	82.8	88.5	93.8	90.7	87.6	87.5	94.3	84.8	83.0	76.1	96.8	101.4	104.5	102.1	96.6	79.0	77.5	77.5	77.5	77.5
	Compresión	580	615	620	620	568	483	625	630	620	574	483	655	660	641	585	506	590	585	585	585	585
360	Flexo-Tracción	80.0	84.5	93.1	94.1	93.3	87.8	87.9	95.1	88.5	84.4	77.3	99.9	103.0	105.0	104.0	97.7	80.1	82.0	82.0	82.0	82.0
	Compresión	585	620	629	625	583	518	653	653	623	600	526	663	665	640	590	515	610	602	602	602	602

VALORES MEDIOS DE LAS CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg./cm<sup>2</sup>, DE LOS MORTEROS FABRICADOS CON LOS CONGLOMERANTES BINARIOS CORRESPONDIENTES AL CEMENTO

Edad en días	Ensayo	Cemento solo	% DE CENIZA ENESA (PONFERRADA) 72624-I					% DE CENIZA ENESA (PONFERRADA) 72660-II					% DE CENIZA VOLANTE DE ENSIDESA					% DE ESCOR				
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
28	Flexo-Tracción	72.2	68.4	63.1	61.0	53.9	46.9	69.9	64.7	61.3	53.8	47.2	88.5	95.6	92.3	90.0	83.5	70.2	69.6	69.6	69.6	69.6
	Compresión	460	410	378	336	262	222	427	409	360	308	257	561	554	539	506	460	449	435	435	435	435
90	Flexo-Tracción	80.2	82.8	85.1	83.3	79.3	77.1	86.9	88.9	87.3	85.2	78.6	90.9	97.3	96.4	93.5	88.4	77.4	76.6	76.6	76.6	76.6
	Compresión	544	548	545	493	393	338	572	579	507	440	397	600	615	601	561	504	529	491	491	491	491
180	Flexo-Tracción	81.6	87.0	88.6	87.5	84.3	82.1	90.9	94.8	92.6	90.3	84.1	92.9	100.0	99.4	96.4	92.2	80.2	79.9	79.9	79.9	79.9
	Compresión	554	571	574	548	454	397	619	631	572	502	459	629	638	624	584	511	546	513	513	513	513
360	Flexo-Tracción	85.1	88.7	93.8	92.4	91.5	90.0	91.9	97.3	96.6	93.6	91.5	95.3	102.8	101.5	97.1	92.6	82.0	81.2	81.2	81.2	81.2
	Compresión	580	633	633	615	502	460	649	660	622	558	479	636	645	635	595	520	572	543	543	543	543

VALORES MEDIOS DE LAS CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg./cm<sup>2</sup>, DE LOS MORTEROS FABRICADOS CON LOS CONGLOMERANTES BINARIOS CORRESPONDIENTES AL CEMENTO

Edad en días	Ensayo	Cemento solo	% DE CENIZA ENESA (PONFERRADA) 72624-I					% DE CENIZA ENESA (PONFERRADA) 72660-II					% DE CENIZA VOLANTE DE ENSIDESA					% DE ESCOR				
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
28	Flexo-Tracción	58.9	58.1	52.1	48.0	46.8	39.8	58.9	57.0	56.3	46.7	44.5	76.9	86.6	77.7	77.6	75.6	57.4	58.7	58.7	58.7	58.7
	Compresión	313	268	248	209	185	148	27	265	233	195	165	378	398	405	390	352	282	282	282	282	282
90	Flexo-Tracción	70.9	76.8	79.9	76.0	75.4	64.0	80.9	83.4	79.8	77.1	65.5	89.5	92.2	91.9	89.6	84.4	68.0	68.2	68.2	68.2	68.2
	Compresión	400	418	414	355	315	252	43	440	359	321	273	463	495	481	446	388	375	359	359	359	359
180	Flexo-Tracción	71.9	83.5	86.9	81.3	77.4	67.8	87.9	88.4	86.5	78.7	66.9	93.7	97.6	94.3	92.8	86.4	69.6	69.2	69.2	69.2	69.2
	Compresión	452	490	495	449	394	332	478	491	462	413	341	500	519	485	451	402	414	394	394	394	394
360	Flexo-Tracción	74.7	86.2	92.2	85.5	81.7	71.1	89.0	92.4	88.5	82.3	72.5	94.9	98.6	95.5	94.2	87.5	69.7	70.0	70.0	70.0	70.0
	Compresión	478	517	533	486	444	361	538	548	499	457	397	539	553	517	479	413	467	443	443	443	443

# ERANTES BINARIOS CORRESPONDIENTES AL CEMENT REZOLA

	% DE CENIZA VOLANTE DE ENSIDESA					% DE ESCORIA DE ENSIDES					% DE PUZOLANA DE LA CIA. ESP. DE PUZOLANAS					% DE PUZOLANA REZOLA (CANAR AS)				
	20	30	40	50		10	20	3	40	50	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
0	88.8	86.0	85.0	77.4	74.9	73.0	72	72	70.0	65.9	75.2	70.0	68.1	66.9	55.3	77.2	74.6	70.8	68.7	60.7
5	578	542	509	451	504	469	45	45	410	333	464	427	398	336	258	500	499	473	435	348
8	1014	98.0	97.0	95.4	76.2	76.8	76	76	75.0	74.0	79.7	80.0	80.0	79.8	67.9	80.6	80.8	81.7	80.0	71.3
7	637	625	571	489	567	551	54	54	493	403	538	505	482	422	320	576	560	553	494	402
8	1014	104.5	102.1	96.6	79.0	77.5	77	77	76.8	75.0	84.1	81.9	81.5	80.0	73.3	84.0	84.3	83.6	82.0	74.1
5	660	641	585	506	590	585	58	58	530	429	563	535	526	468	359	580	590	580	528	415
9	1030	105.0	104.0	97.7	80.1	82.0	78	78	78.4	76.1	85.0	83.0	81.5	81.0	74.1	85.2	85.1	85.3	83.7	76.4
3	665	640	590	515	610	602	58	58	547	449	572	545	533	471	365	594	619	602	556	448

# ERANTES BINARIOS CORRESPONDIENTES AL CEMENT VALDERRI AS

	% DE CENIZA VOLANTE DE ENSIDESA					% DE ESCORIA DE ENSIDE					% DE PUZOLANA DE LA CIA. ESP. DE PUZOLANAS					% DE PUZOLANA REZOLA (CANAR AS)				
	20	30	40	50		10	20	3	40	50	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
5	95.6	92.3	90.0	83.5	70.2	69.6	68	68	67.6	65.6	71.5	72.8	67.4	61.9	53.8	72.8	75.2	70.0	68.4	61.0
1	554	539	506	460	449	435	42	42	388	368	431	421	403	317	256	467	471	450	409	82
9	97.3	96.4	93.5	88.4	77.4	76.6	76	76	74.6	72.5	76.2	79.7	76.9	74.4	64.1	77.0	80.3	77.8	75.5	7.5
9	615	601	561	504	529	491	47	47	451	431	506	489	462	386	322	521	535	519	480	17
9	100.0	99.4	96.4	92.2	80.2	79.9	78	78	78.1	75.6	77.5	80.2	78.2	75.9	66.2	78.2	82.6	83.5	80.0	8
9	638	624	584	511	546	513	48	48	460	447	536	511	482	408	338	548	560	527	490	442
3	102.8	101.5	97.1	92.6	82.0	81.2	80.1	80.1	79.3	76.1	78.1	81.5	80.0	79.0	70.6	79.8	85.2	85.6	83.5	72.6
6	645	635	595	520	572	543	51	51	472	458	551	530	493	423	360	574	582	548	503	9

# ERANTES BINARIOS CORRESPONDIENTES AL CEMENT O DE LA CIA. VALENCIANA

	% DE CENIZA VOLANTE DE ENSIDESA					% DE ESCORIA DE ENSIDES					% DE PUZOLANA DE LA CIA. ESP. DE PUZOLANAS					% DE PUZOLANA REZOLA (CANAR S)				
	20	30	40	50		10	20		40	50	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
5	86.6	77.7	77.6	75.6	57.4	58.7			57.7	57.1	56.6	56.6	56.1	51.4	43.3	70.6	78.5	70.6	65.4	3
	398	405	390	352	282	282	27	27	260	242	286	281	264	216	181	318	326	319	284	8
	92.2	91.9	89.6	84.4	68.0	68.2			67.7	67.2	73.7	73.6	73.5	66.3	54.0	77.3	80.3	77.9	70.8	9
	495	481	446	388	375	359	3	3	318	279	396	378	350	291	235	411	414	399	333	4
	97.6	94.3	92.8	86.4	69.6	69.2			70.4	69.8	74.7	75.5	74.6	68.3	57.8	79.0	81.7	79.2	72.1	9
	519	485	451	402	414	394	3	3	358	323	429	421	399	315	262	422	420	415	351	2
	98.6	95.5	94.2	87.5	69.7	70.0	70	70	72.9	71.5	80.6	82.7	79.7	73.1	62.9	80.7	82.8	80.3	74.7	8
	553	517	479	413	467	443	43	43	374	347	448	460	443	371	311	443	453	440	367	



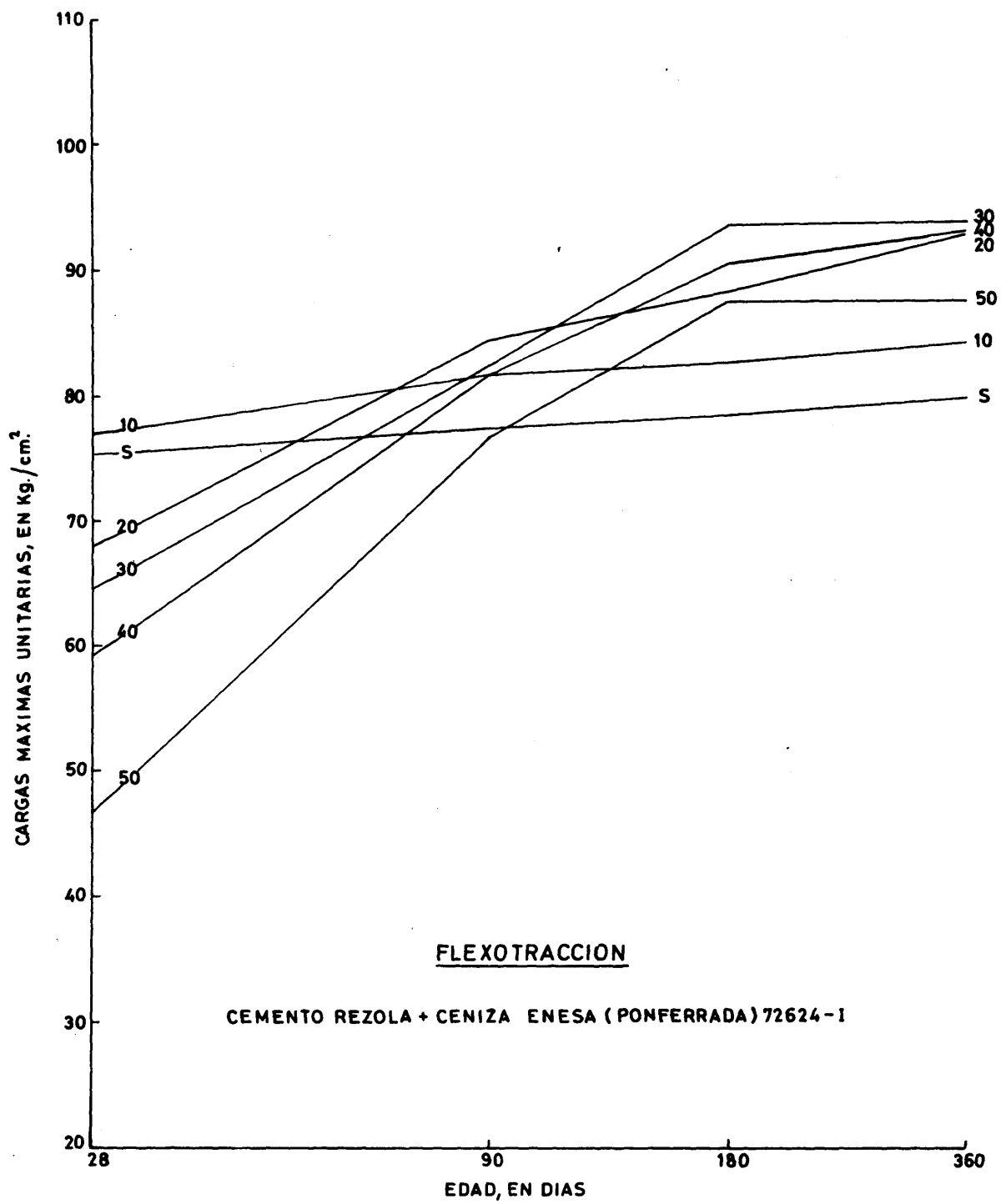


FIG.27



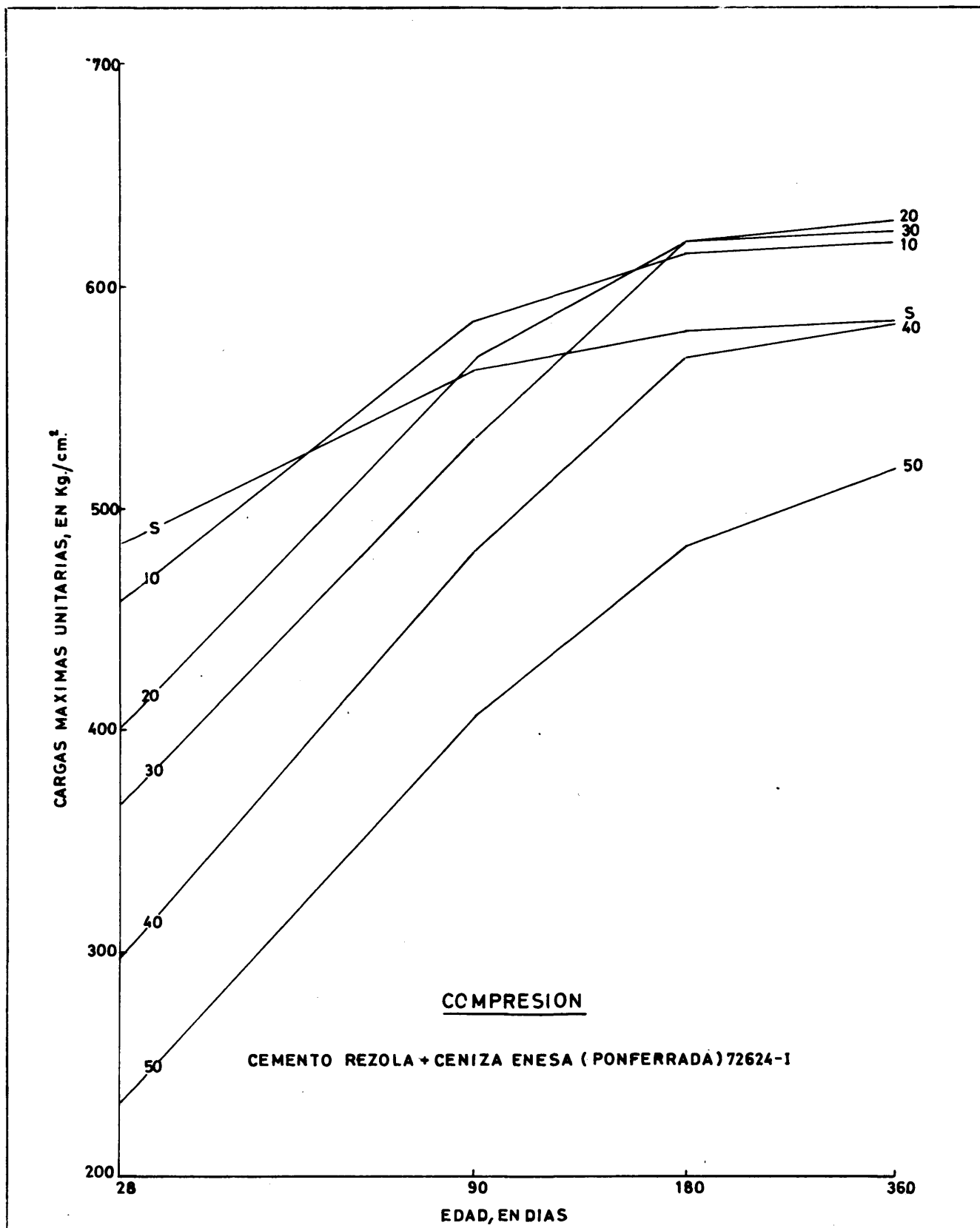


FIG. 28





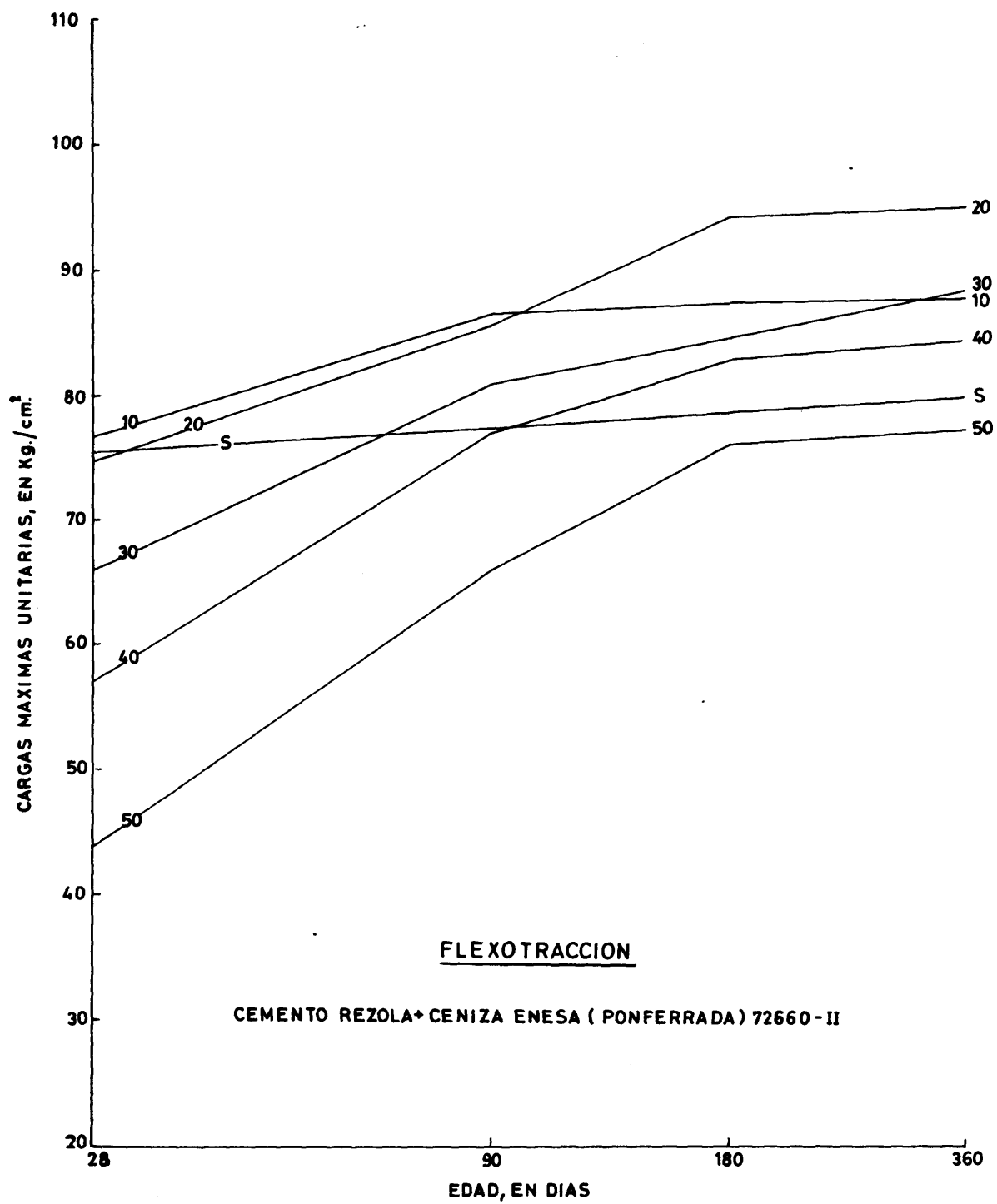


FIG. 29



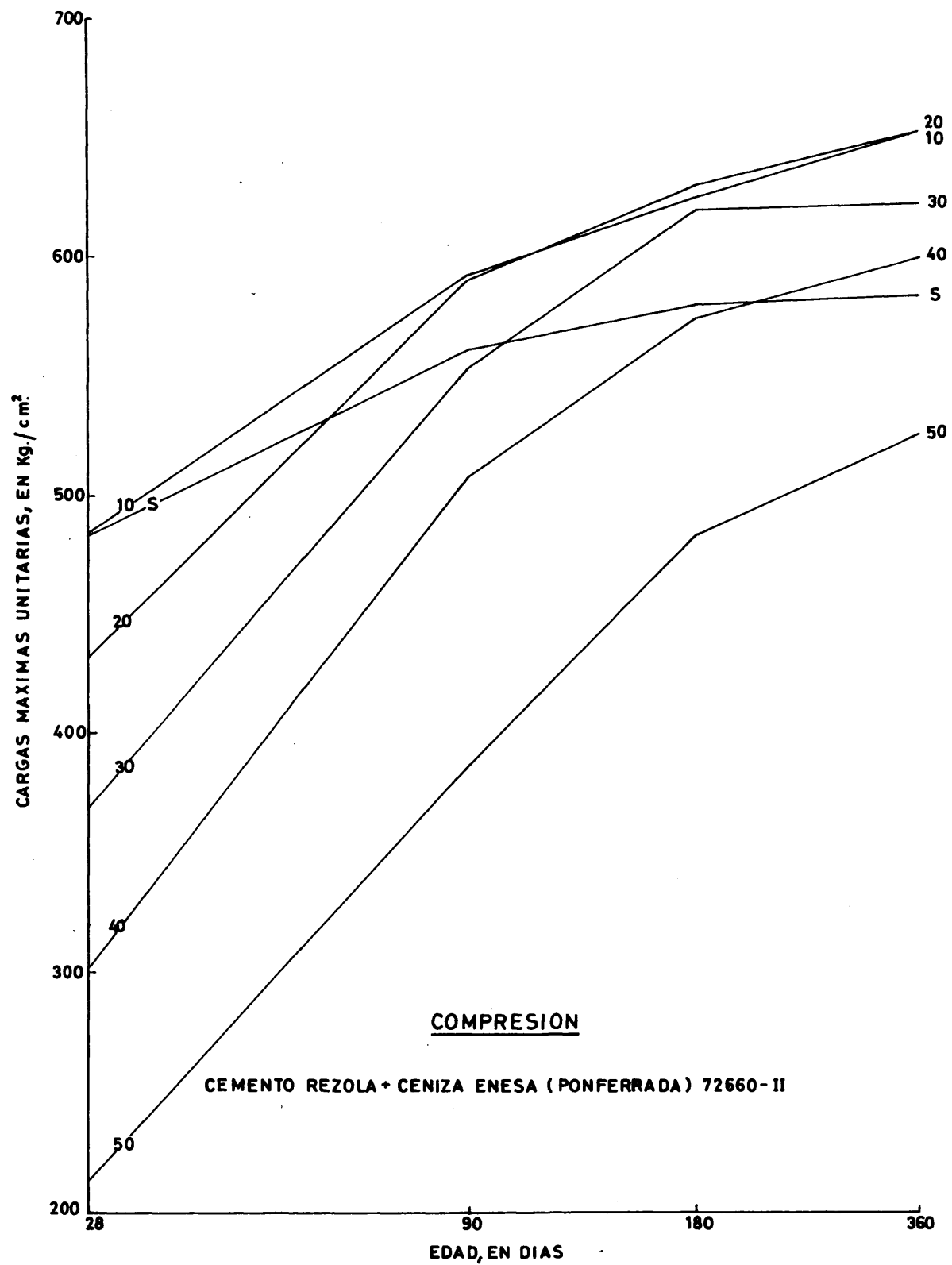


FIG.30



te a la cantidad de adición y a 90 días todos los valores son superiores a los del cemento puro excepto la mezcla 50/50 que casi lo iguala. A partir de esta fecha, la pendiente de todas las curvas disminuye rápidamente y tiende a anularse a los 360 días.

#### Resistencia a la compresión (Fig. 28)

Todas las mezclas presentan valores inferiores a los del cemento puro a los 28 días, siendo éstos tanto más bajos cuanto mayor es la proporción de adición, sin embargo la pendiente de las curvas son mucho mayores que las del cemento puro y muy semejantes entre sí, a excepción de la mezcla 90/10, que presenta un comportamiento intermedio. Las pendientes, de crecen con el tiempo hasta valores próximos a cero, siendo la disminución tanto más rápida cuanto menor es la proporción de adición. A los 360 días, las mezclas con proporción de adición inferior al 30 % dan valores superiores a los de cemento puro y parecidos entre sí.

#### Cemento Rezola-ceniza ENESA 72660 (Fig. 29 y 30)

Los resultados son muy parecidos a los anteriores, si bien los valores de las resistencias, para las distintas mezclas, presentan diferencias más acusadas.

Cemento Rezola-ceniza de ENSIDESA.

Resistencia a flexo-tracción (Fig. 31)

Las curvas para todas las proporciones presentan un hábito muy parecido, cruzandose entre sí, presentando todas ellas, ya desde los 28 días, valores superiores a los del cemento puro, y se van separando de la curva representativa de éste porque sus pendientes son ligeramente superiores. Como en los casos anteriores, sus pendientes tienden a anularse al aumentar el tiempo.

Resistencia a compresión. (Fig. 32)

Todas las mezclas presentan valores superiores a los del cemento puro a excepción de la 50/50. Los valores son tanto más altos cuanto menor es la proporción de adición, si bien las mezclas 90/10 y 80/20 dan curvas muy parecidas. En general, el hábito de todas las curvas es muy semejante al de la curva del cemento puro.

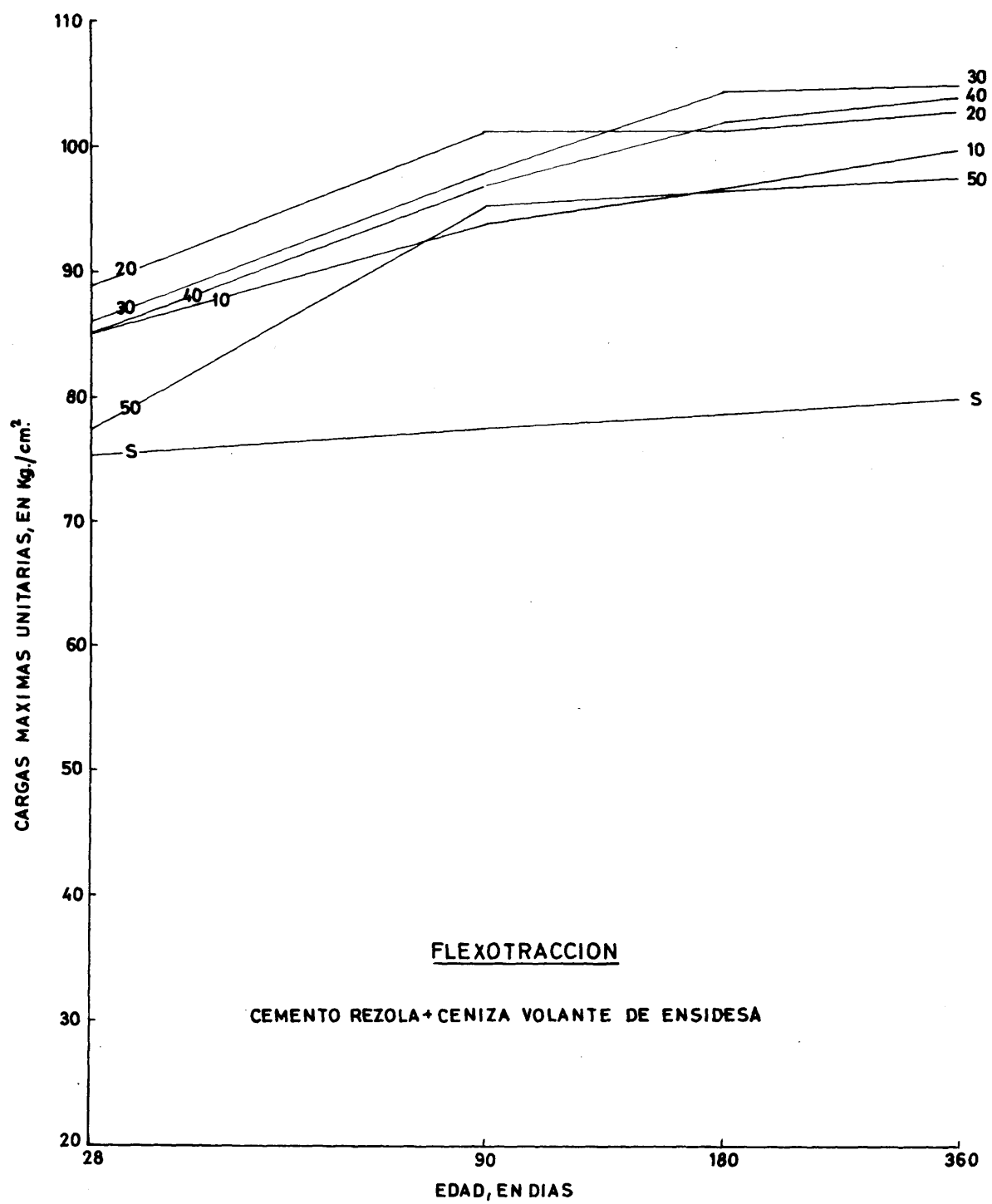


FIG.31





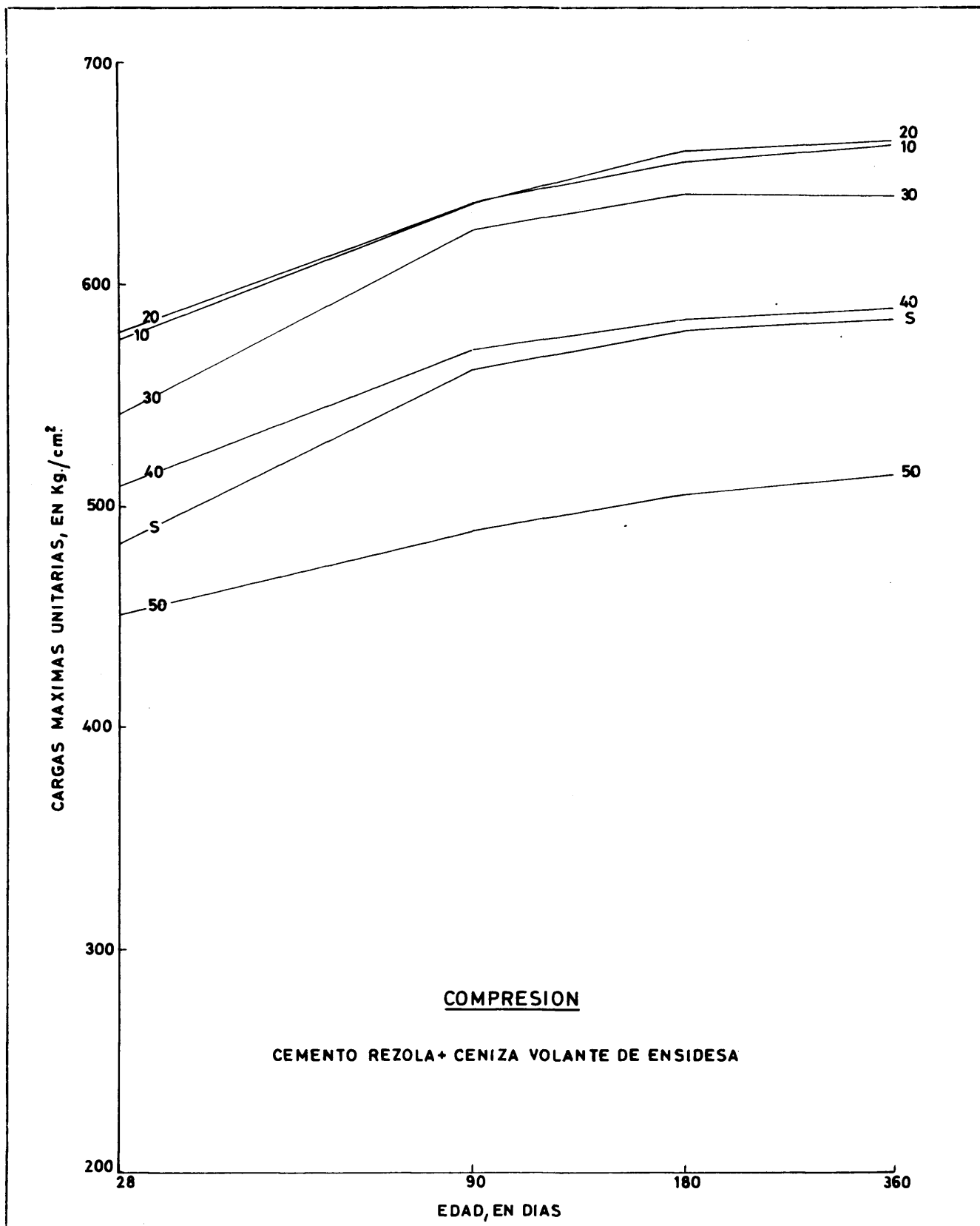


FIG.32



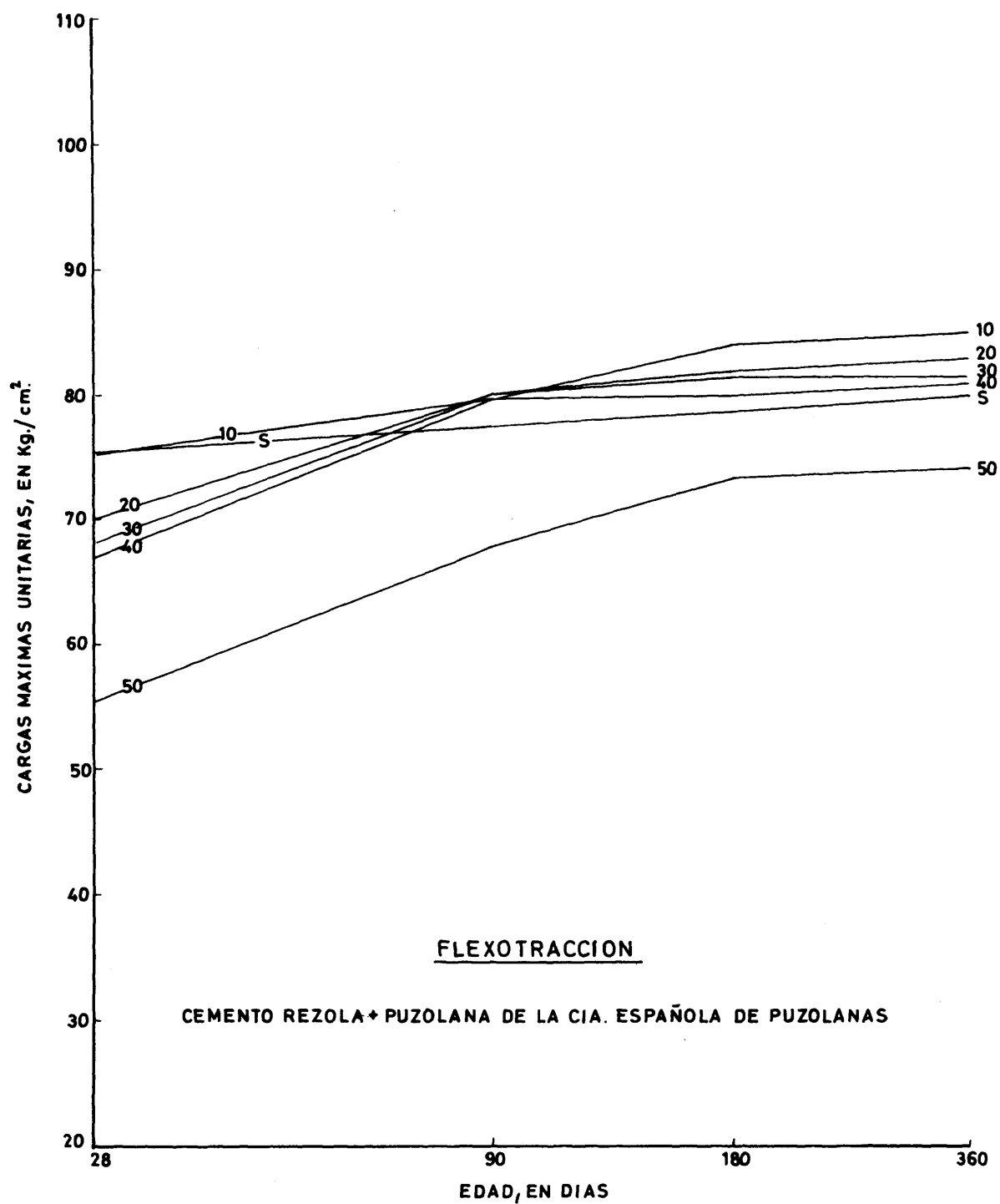


FIG. 33



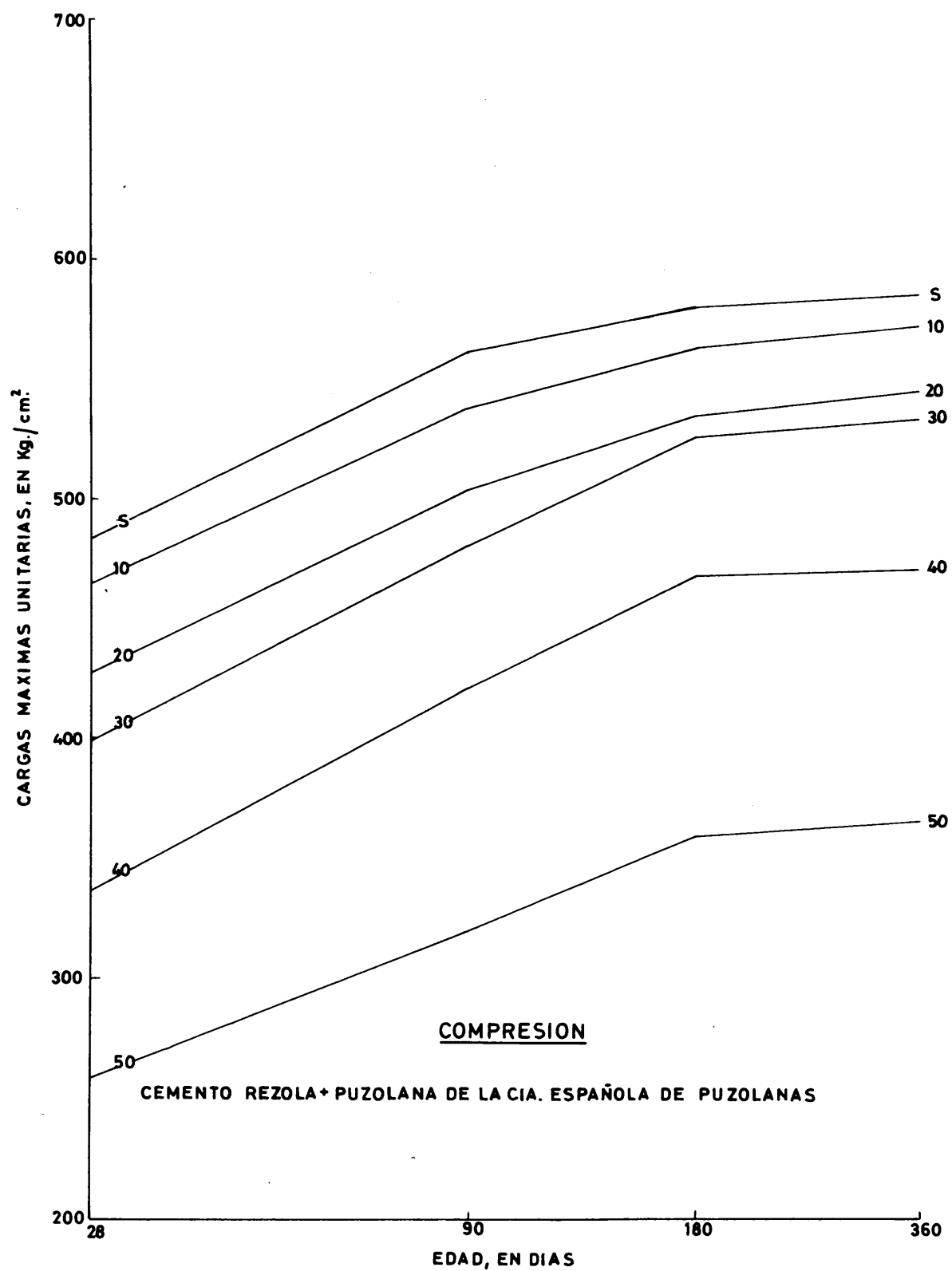


FIG. 34



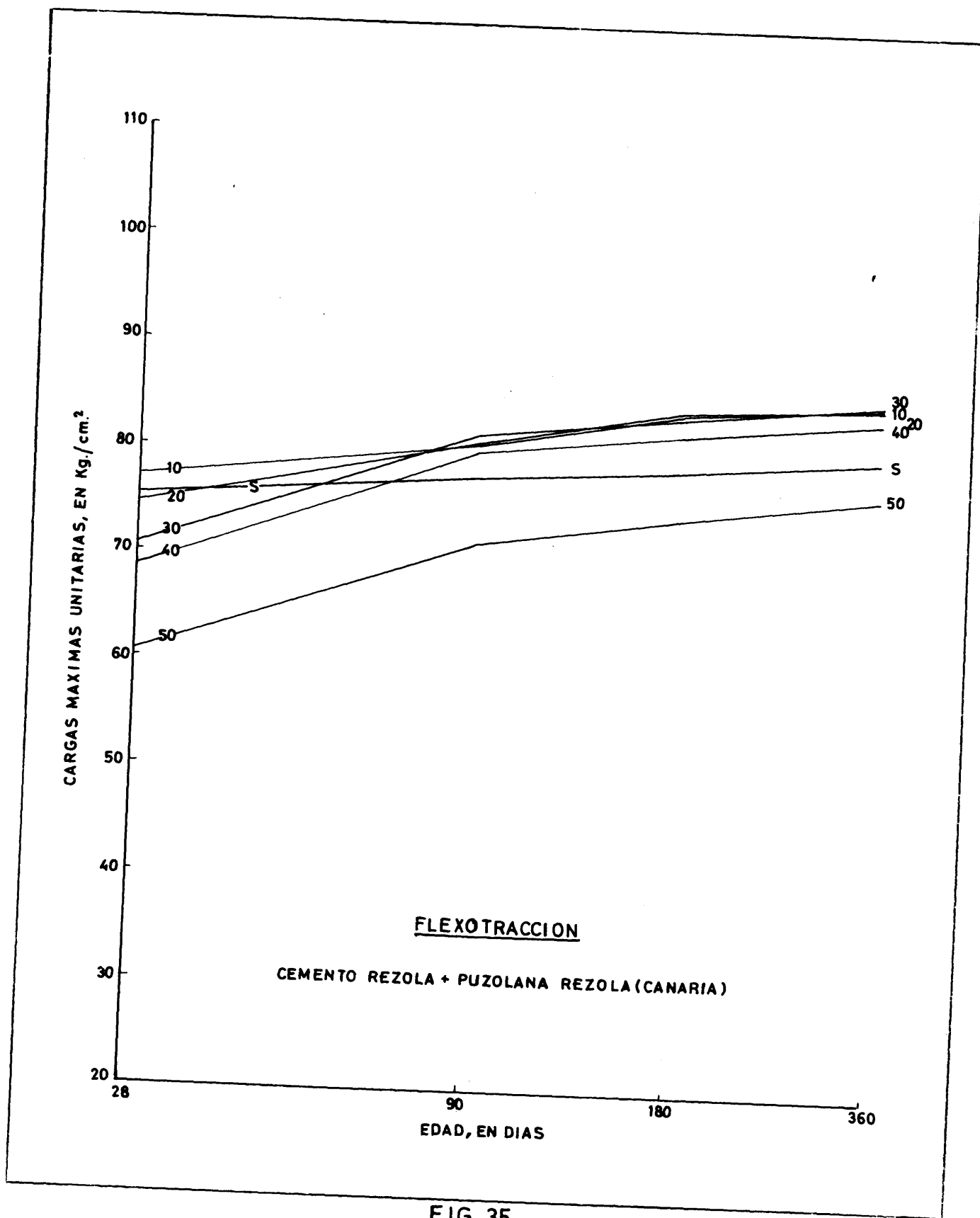


FIG. 35





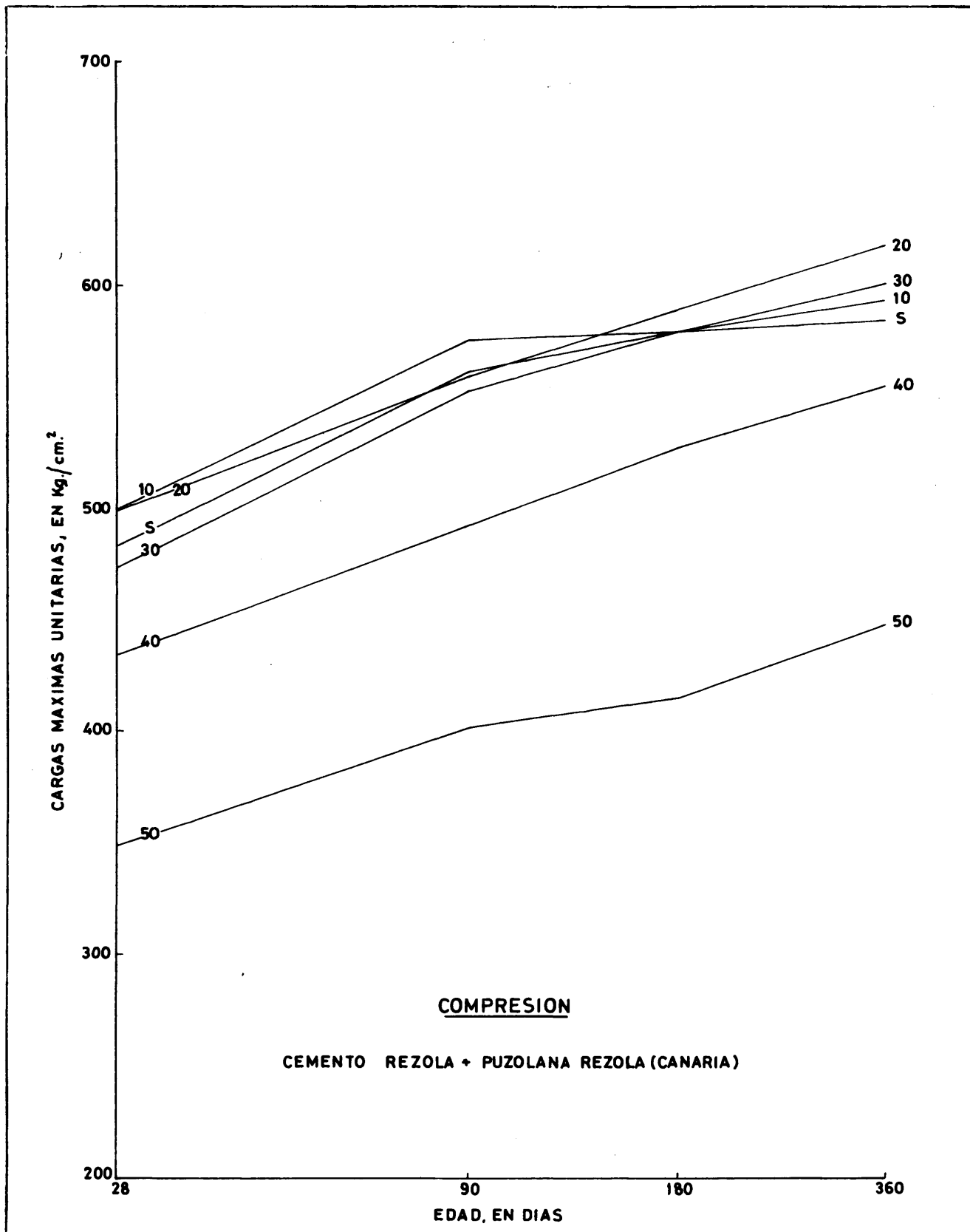


FIG. 36



### Cemento Rezola-Puzolana de Ciudad Real

#### Resistencia a flexotracción (Fig. 33)

Curvas muy parecidas entre sí, con valores ligeramente inferiores a los del cemento a los 28 días y ligeramente superiores a los 360 días. La mezcla 50/50 se comporta de forma un poco diferente.

#### Resistencia a compresión (Fig. 34)

Todas las curvas presentan hábito similar a la curva del cemento puro. Los valores de las mismas decrecen al aumentar la proporción de la adición.

### Cemento Rezola Puzolana Canaria

#### Resistencia a flexotracción (Fig. 35)

Comportamiento análogo a la puzolana de Ciudad Real.

#### Resistencia a compresión (Fig. 36)

. Las mezclas de proporción de adición inferior a 70/30 y ésta inclusive, se comportan de forma muy parecida, dando resistencias similares a las del cemento puro. Las otras dan valores inferiores y ~~tanto más bajos~~ cuanto mayor es la proporción de adición.

## Cemento Rezola-Escoria Ensidesa

### Resistencia a flexo-tracción (Fig. 37)

Los valores son muy parecidos en todas las mezclas a los del cemento puro si bien disminuyen ligeramente al aumentar la proporción de escoria.

### Resistencia a compresión (Fig. 38)

Las mezclas con proporción de adición inferior a 70/30 y esta inclusive, dan curvas con hábitos y valores muy parecidos a los del cemento puro. La de las mezclas 60/40 y 50/50, si bien tienen hábitos similares a las del cemento puro, presentan valores sensiblemente inferiores.

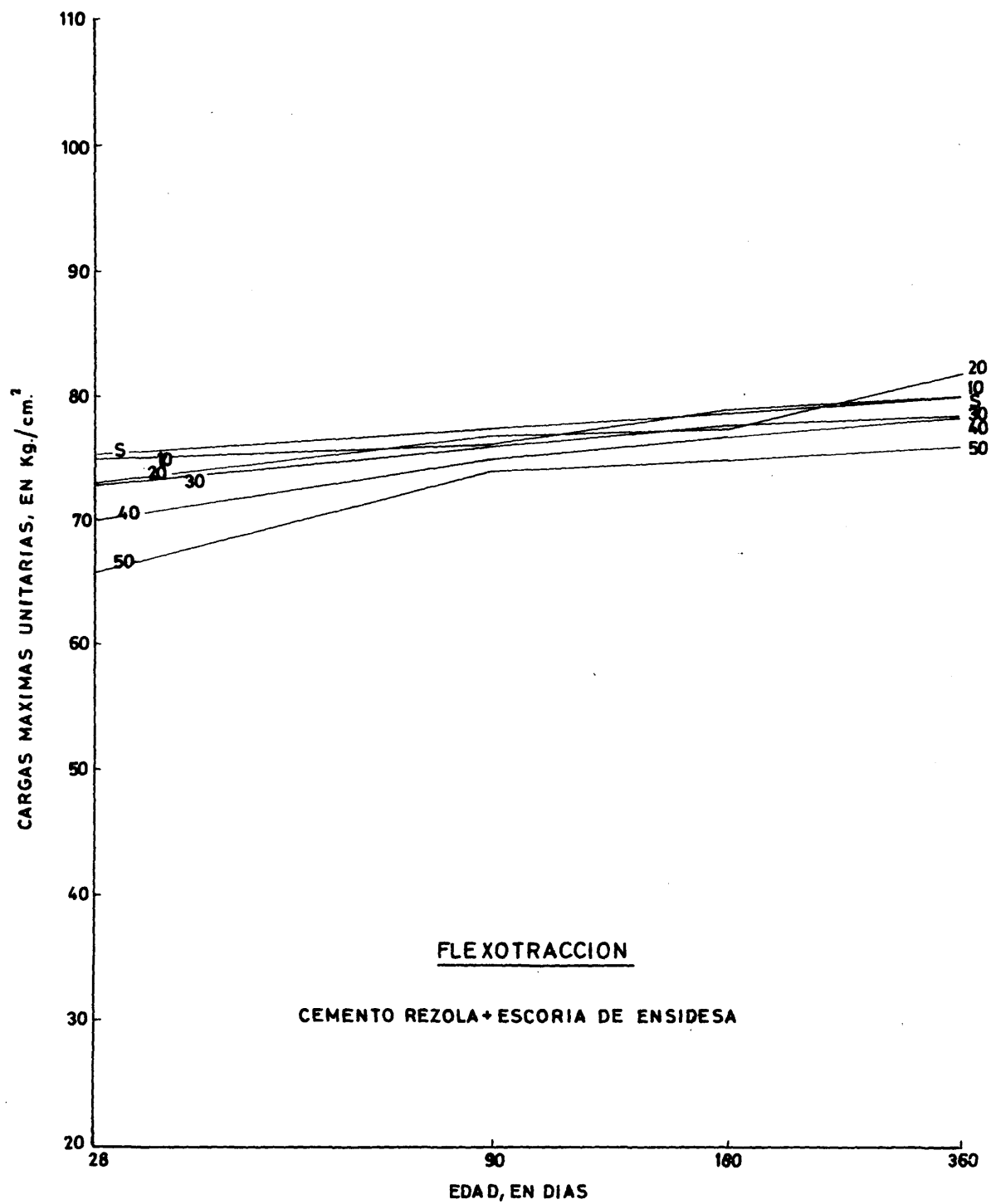


FIG.37



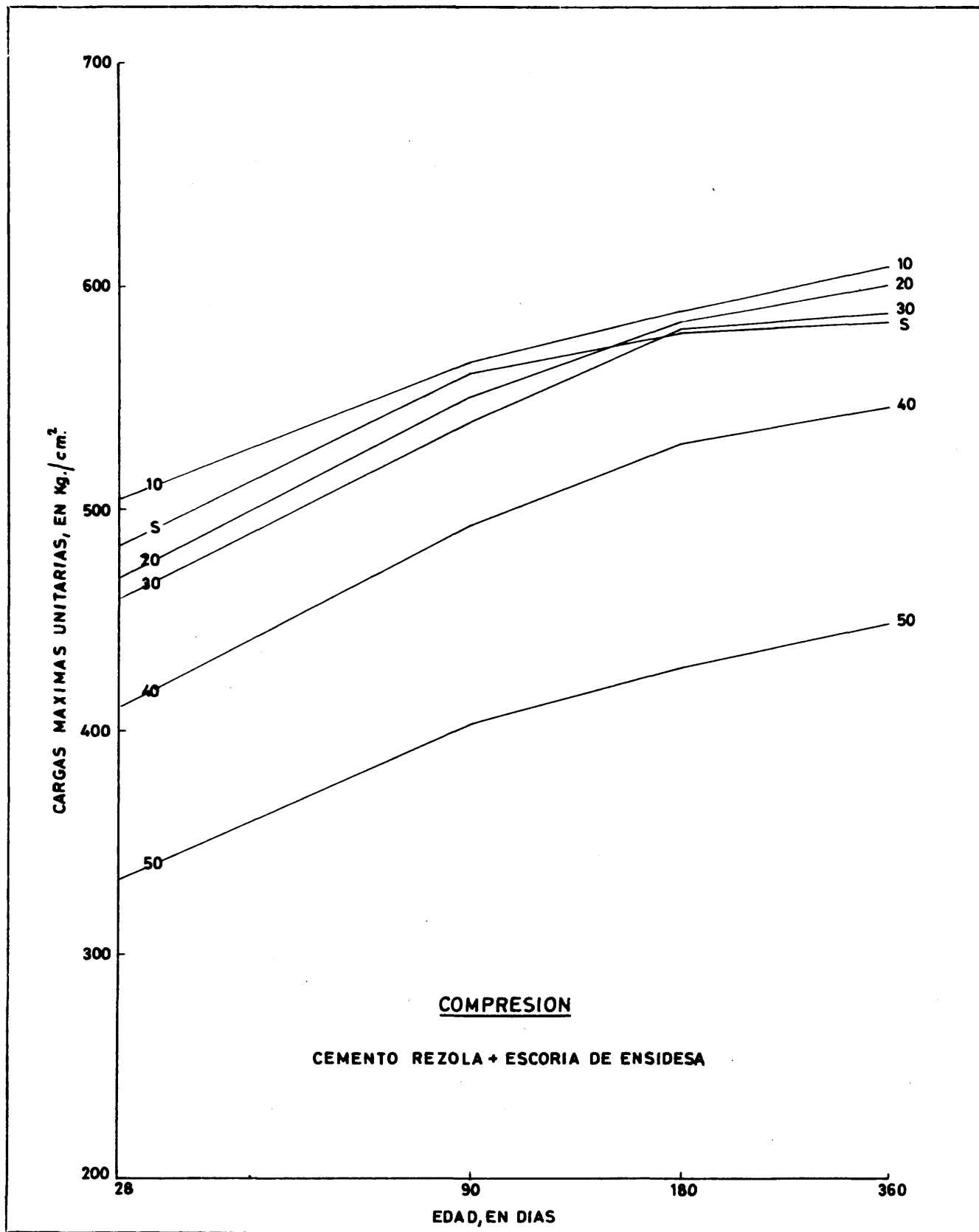


FIG. 38





## Estudio comparativo de los resultados de resistencias mecánicas.

De las curvas indicadas se deduce que la contribución de las adiciones al desarrollo de resistencias mecánicas, es, para la mayoría de ellas más lenta que la desarrollada por la fracción de cemento que sustituyen, si bien la velocidad de la contribución varía sensiblemente de una a otra adición. Respecto a las resistencias y compresión que son las que tienen mayor interés técnico y que, además, son las que presentan mayores diferencias, se observa que las contribuciones mas apreciables son las correspondientes a la ceniza volante de Ensidesa y a la Puzolana de Canarias que proporcionan valores superiores a los del cemento puro a los 28 días y las contribuciones menos significativas aportadas por las dos cenizas de Enesa. Las curvas correspondientes a estas últimas, sin embargo, mantienen su pendiente positiva durante un periodo de tiempo más largo, de manera que, a los 360 días, su contribución iguala a la correspondiente a la ceniza de Ensidesa y supera a todas las demás. Por tanto, del estudio de esta curva se pone claramente de manifiesto que las adiciones contribuyen a la resistencia del mortero en distinta proporción y con diferente velocidad.

### II) Influencia de la finura.

Para no dilatar excesivamente esta Memoria no se recogen los datos de todas las series de experimentos efectuados, se presentan sólo a título de ejemplo las tablas correspondientes al cemento Rezola con la ceniza Enesa 72624. En ellas

Conglomerante: 70 % de cemento Portland Rezola P-350 y 30 % de ceniza ENESA (Ponferrada) 72624 - I  
(Sup. Esp. 1.446 cm<sup>2</sup>/gr.)

Probeta nº	Cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup> . a FLEXO-TRACCION.		Cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup> . a COMPRESION			
	28 días	90 días	28 días		90 días	
			Trozo I	Trozo II	Trozo I	Trozo II
1	61,1	76,5	301	301	503	483
2	56,2	85,5	290	294	483	487
3	59,4	80,1	284	284	463	490
4	60,2	85,5	298	290	480	483
5	57,0	83,7	278	290	500	453
6	57,9	83,2	294	284	456	466
7	55,6	87,0	308	308	487	490
8	58,9	79,4	321	305	500	507
9	58,5	75,6	308	294	476	480
10	54,2	82,4	261	308	476	503
11	58,0	90,9	328	308	510	483
12	56,9	87,4	301	288	510	510
13	54,0	82,0	274	264	463	466
14	57,7	84,0	288	284	453	453
15	60,5	82,7	274	271	446	466
Valor medio	57,7	83,1	293		481	

Tabla nº 8.

Conglomerante: 70 % de cemento Portland Rezola P-350 y 30 % de ceniza ENESA (Ponferrada) 72624 - I.  
(Sup. Esp. 2.950 cm<sup>2</sup>/gr.)

Probeta nº	Cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup> . a FLEXO-TRACCION		Cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup> . a COMPRESION			
	28 días	90 días	28 días		90 días	
			Trozo I	Trozo II	Trozo I	Trozo II
1	66,2	88,9	315	315	469	466
2	69,4	89,5	321	315	507	507
3	64,0	92,9	298	298	463	473
4	75,2	95,1	331	321	493	503
5	67,9	88,4	331	318	483	487
6	70,2	93,1	325	315	503	497
7	74,0	89,9	331	335	500	497
8	69,4	93,1	321	311	500	473
9	70,4	83,7	318	311	480	480
10	66,5	92,6	301	301	476	473
11	66,2	88,1	308	325	469	446
12	62,2	81,2	305	301	520	490
13	61,7	81,1	328	328	476	480
14	66,4	95,4	335	325	500	493
15	74,2	88,0	348	335	520	487
Valor medio	68,3	89,4	319		487	

Tabla nº 9.

Conglomerante: 70 % de cemento Portland Rezola P-350 y 30 % de ceniza ENESA (Ponferrada) 72624 - I  
(Sup. Esp. 5.810 cm<sup>2</sup>/gr.)

Probeta nº	Cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup> . a FLEXO-TRACCION		Cargas máximas unitarias, en Kg/cm <sup>2</sup> . a COMPRESION			
	28 días	90 días	28 días		90 días.	
			Trozo I	Trozo II	Trozo I	Trozo II
1	78,9	95,1	456	463	564	551
2	83,7	96,6	510	500	591	594
3	85,4	95,5	466	507	561	578
4	78,7	100,1	487	497	530	551
5	81,7	93,8	503	476	551	591
6	81,7	90,0	487	487	615	605
7	80,2	99,8	476	466	608	608
8	78,1	100,6	490	456	621	631
9	85,0	109,1	500	503	584	618
10	85,4	100,0	507	500	625	631
11	80,4	102,6	527	507	631	578
12	84,5	94,1	500	503	641	645
13	77,0	103,1	497	520	638	615
14	81,6	89,5	483	473	605	588
15	90,4	94,5	490	493	631	611
Valor medio	82,2	97,7	491		600	

Tabla nº 10.

# TABLAS RESUMEN DE RESISTENCIAS MEDIAS

VALORES MEDIOS DE LAS CARGAS MAXIMAS UNITARIAS, EN Kg/cm<sup>2</sup> DE LOS CONGLOMERANTES BINARIOS FABRICADOS CON EL CEMENTO REZOLA Y LA DISTINTAS ADICIONES MOLIDAS A DIFERENTES FINURAS (PROPORCION 70/30)

ENSAYO	ADICION	FINURA cm <sup>2</sup> /g (BLAINE)	RESISTENCIA Kg/cm. <sup>2</sup>	
			28 DIAS	90 DIAS
FLEXO-TRACCION	CIA. ESP. PUZOLANAS	1522	60	73.7
COMPRESION	"	"	299	404
FLEXO - TRACCION	"	3180	61.2	75.3
COMPRESION	"	"	291	315
FLEXO - TRACCION	"	6500	69.9	78.2
COMPRESION	"	"	381	487

ENSAYO	ADICION	FINURA cm <sup>2</sup> /g (BLAINE)	RESISTENCIA Kg/cm. <sup>2</sup>	
			28 DIAS	90 DIAS
FLEXO - TRACCION	PUZOLANA DE CANARIAS	1700	64.4	74.7
COMPRESION	"	"	350	450
FLEXO - TRACCION	"	6400	76.3	84.8
COMPRESION	"	"	470	560

ENSAYO	ADICION	FINURA cm <sup>2</sup> /g (BLAINE)	RESISTENCIA Kg/cm. <sup>2</sup>	
			28 DIAS	90 DIAS
FLEXO - TRACCION	ESCORIA ENSIDESA	1954	65	75
COMPRESION	"	"	367	468
FLEXO - TRACCION	"	2730	65	73
COMPRESION	"	"	343	443
FLEXO - TRACCION	"	4120	67	79
COMPRESION	"	"	484	475

ENSAYO	ADICION	FINURA cm <sup>2</sup> /g (BLAINE)	RESISTENCIA Kg/cm. <sup>2</sup>	
			28 DIAS	90 DIAS
FLEXO - TRACCION	CENIZA ENESA 72624	1446	60	73.7
COMPRESION	"	"	298	404
FLEXO - TRACCION	"	2950	68	75.3
COMPRESION	"	"	320	315
FLEXO - TRACCION	"	5810	82	78.2
COMPRESION	"	"	491	487

ENSAYO	ADICION	FINURA cm <sup>2</sup> /g (BLAINE)	RESISTENCIA Kg/cm. <sup>2</sup>	
			28 DIAS	90 DIAS
FLEXO - TRACCION	CENIZA ENESA 72660	1600	59	74.7
COMPRESION	"	"	310	450
FLEXO - TRACCION	"	3000	68	84.8
COMPRESION	"	"	391	560
FLEXO - TRACCION	"	6350	90	
COMPRESION	"	"	519	

ENSAYO	ADICION	FINURA cm <sup>2</sup> /g (BLAINE)	RESISTENCIA Kg/cm. <sup>2</sup>	
			28 DIAS	90 DIAS
FLEXO - TRACCION	CENIZA ENSIDESA	9000	87	75
COMPRESION	"	"	510	468
				73
				443
				79
				475



se puede apreciar que se presentan los valores medios de 15 probetas en vez de los 12 de las series de ensayos anteriores usados para determinar la influencia de la adición; también se puede ver que sólo se obtuvieron resistencias a 28 y 90 días. Como en el apartado anterior los resultados en forma de resistencias medias se recogen en una tabla resumen.

#### Estudio comparativo de los resultados de resistencias mecánicas.

Los resultados muestran de una forma evidente que las resistencias aumentan al incrementarse la finura de la adición, sobre todo a los 28 días. Seguramente, a edades avanzadas, este efecto no será tan acusado; se disponen probetas para romper y se espera poder confirmar esta hipótesis.

### 5.2.2. Ensayo de estabilidad de volumen

En las tablas que figuran a continuación aparecen los valores medios de expansión, en %, correspondientes a los ensayos realizados con los conglomerantes mixtos binarios, siguiendo las normas especificadas en el Pliego Oficial de Condiciones.

Marca del cemento	Cemento solo	% de ceniza Enesa (Ponferrada) 72624-I				
		10	20	30	40	50
Portland Rezola P-350	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Portland Valderri-vas P-350	0,05	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01
Portland de la Cía. Valencia-na P-250	0.11	0,09	0,09	0,07	0,04	0,02

Tabla nº 11



Marca del cemento	Cemento solo	% de ceniza Enesa (Ponferrada) 72660-II				
		10	20	30	40	50
Portland Rezola P-350	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Portland Valderri-vas P-350	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Portland de la Cía. Valenciana P-250	0,11	0,10	0,08	0,05	0,03	0,03

Tabla nº 12

Marca del cemento	Cemento solo	% de ceniza volante de Ensidesa				
		10	20	30	40	50
Portland Rezola P-350	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Portland Valderri-vas P-350	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Portland de la Cía. Valenciana P-250	0,11	0,10	0,09	0,08	0,07	0,06

Tabla nº 13

### 5. 2. 3. Evolución de la cal en solución

Se ha estudiado la evolución de la cal en solución en mezclas de todos los cementos con todas las adiciones en proporción fija 70/30. El estudiar la evolución variando la proporción de adición en cada una de las mezclas hubiera supuesto un número de ensayos excesivo. Sin embargo, para poder apreciar la influencia de las distintas proporciones de adición en cada mezcla, se ha limitado al estudio del cemento Valderrivas con las distintas adiciones a dos y cuatro días.

Para apreciar la influencia de la finura de las adiciones, se han ensayado mezclas 70/30 del cemento Rezola y seis adiciones molidas a tres finuras diferentes, siempre que ello fué posible.

#### I) Influencia de la naturaleza del cemento y de la adición

Los valores obtenidos en los ensayos se expresan en las tablas nº 17 al 37, en las que se indican la alcalinidad y la cal a diferentes edades. También se indica en estas tablas la cal teórica correspondiente a una solución saturada en cal según la alcalinidad del medio y la temperatura del ensayo. En una última columna de las tablas, se califica al ensayo de positivo o de negativo, según que la cal encontrada sea inferior o superior a la teórica.

Primeramente, se presentan las tablas y figuras correspondientes a los tres cementos puros y, después, unas y otras para las distintas mezclas 70/30. Finalmente se dan únicamente en forma gráfica los datos correspondientes a las adiciones.

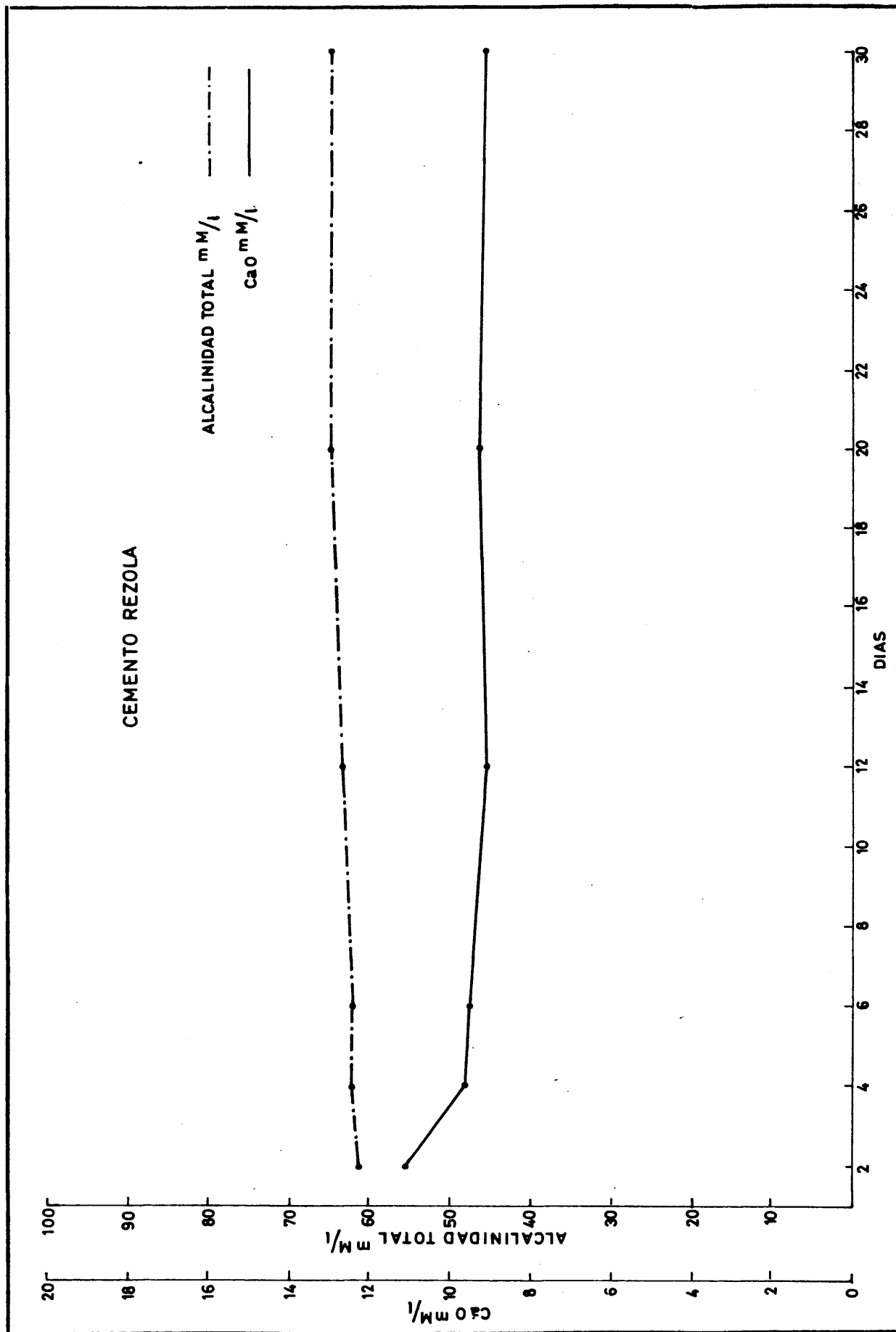


FIG.39



Cemento Rezola

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teorica mm/l	Resultado del ensayo
2 dias	61,7	10,6	7,50	Negativo
4 dias	62,0	9,7	7,40	Negativo
6 dias	62,2	9,5	7,38	Negativo
12 dias	63,5	9,1	7,20	Negativo
20 dias	65,2	9,1	6,95	Negativo
30 dias	65,2	9,1	6,95	Negativo

Tabla nº 17

Cemento Valderrias

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	64,8	10,3	6,95	Negativo
4 dias	67,9	9,6	6,55	Negativo
6 dias	66,9	8,0	6,65	Negativo
12 dias	70,1	8,2	6,25	Negativo
20 dias	71,4	8,1	6,15	Negativo
30 dias	71,8	8,3	6,10	Negativo

Tabla nº 18

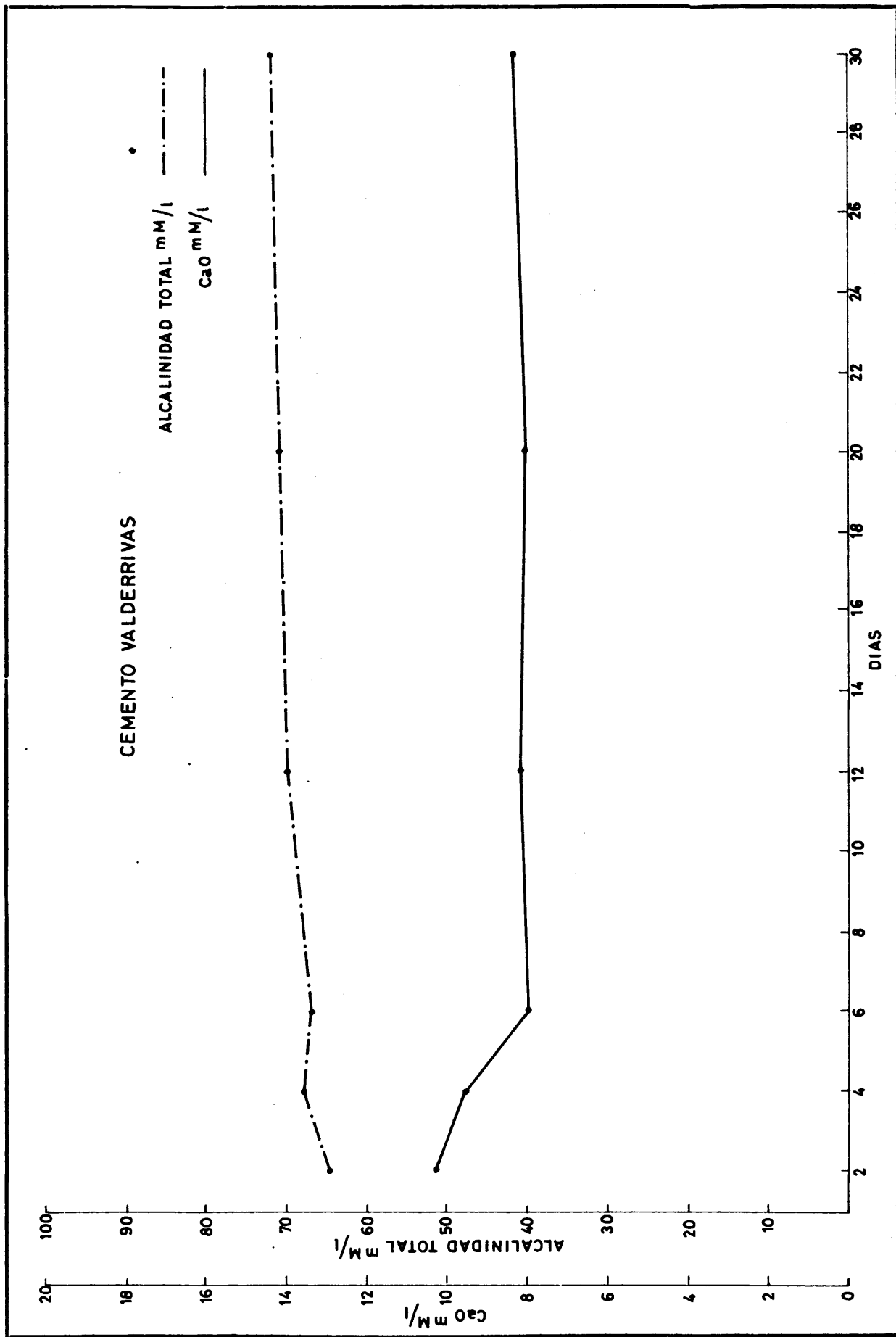


FIG. 40





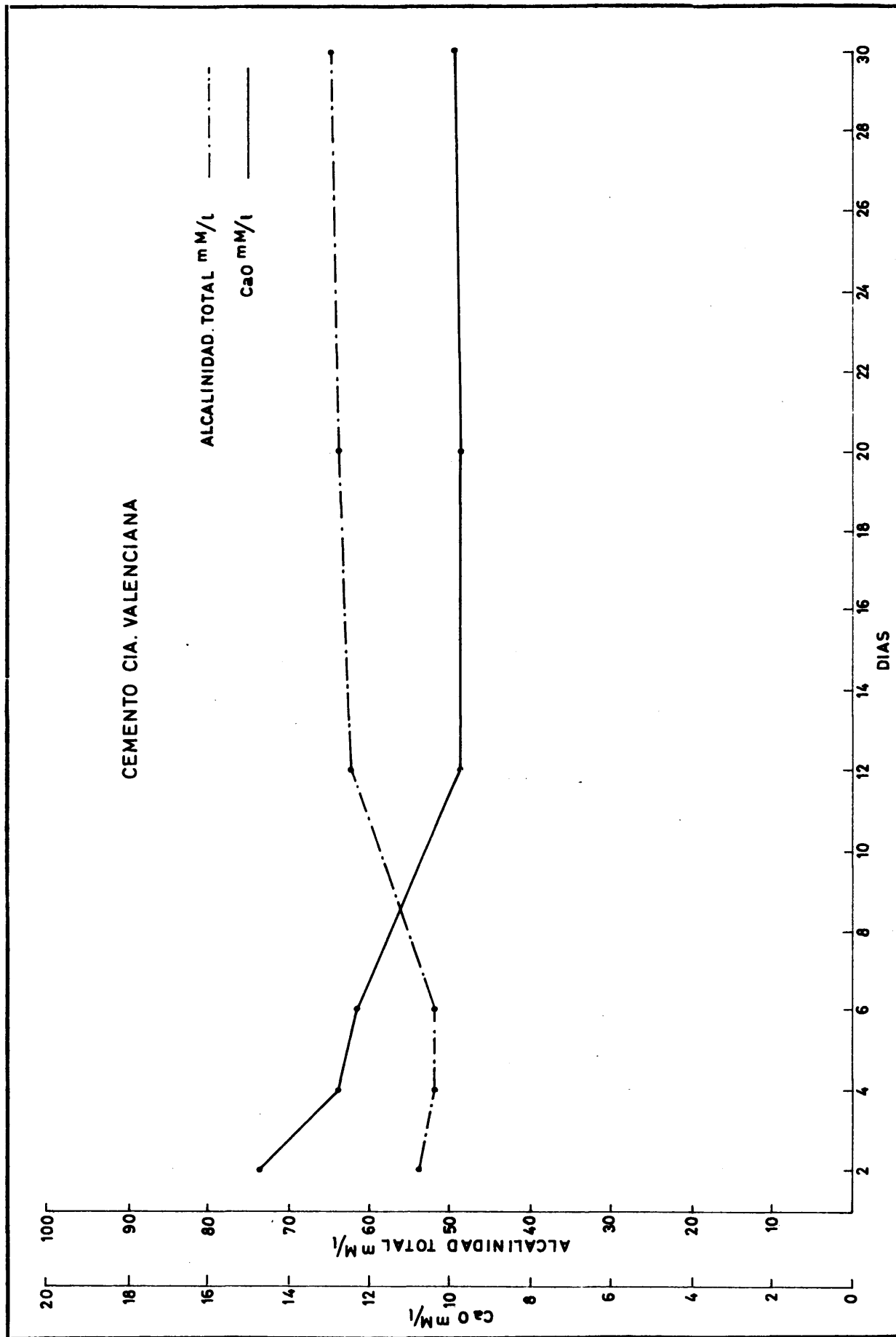


FIG. 41



Cemento de la compañía Valenciana

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teorica mm/l	Resultado del ensayo
2 dias	54,0	14,8	9,30	Negativo
4 dias	52,2	12,8	9,95	Negativo
6 dias	52,3	12,3	9,95	Negativo
12 dias	62,5	9,8	7,35	Negativo
20 dias	64,1	9,8	7,10	Negativo
30 dias	65,1	9,9	6,90	Negativo

Tabla nº 19

70% Cemento Rezola - 30% Puzolana de Ciudad Real

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	56,3	15,2	8,75	Negativo
4 dias	55,4	12,6	8,95	Negativo
6 dias	55,7	11,8	8,85	Negativo
12 dias	60,2	10,0	7,75	Negativo
20 dias	63,5	7,8	6,80	Negativo
30 dias	67,9	9,3	6,55	Negativo

Tabla nº 20

70% CEMENTO REZOLA + 30 % PUZOLANA C.REAL

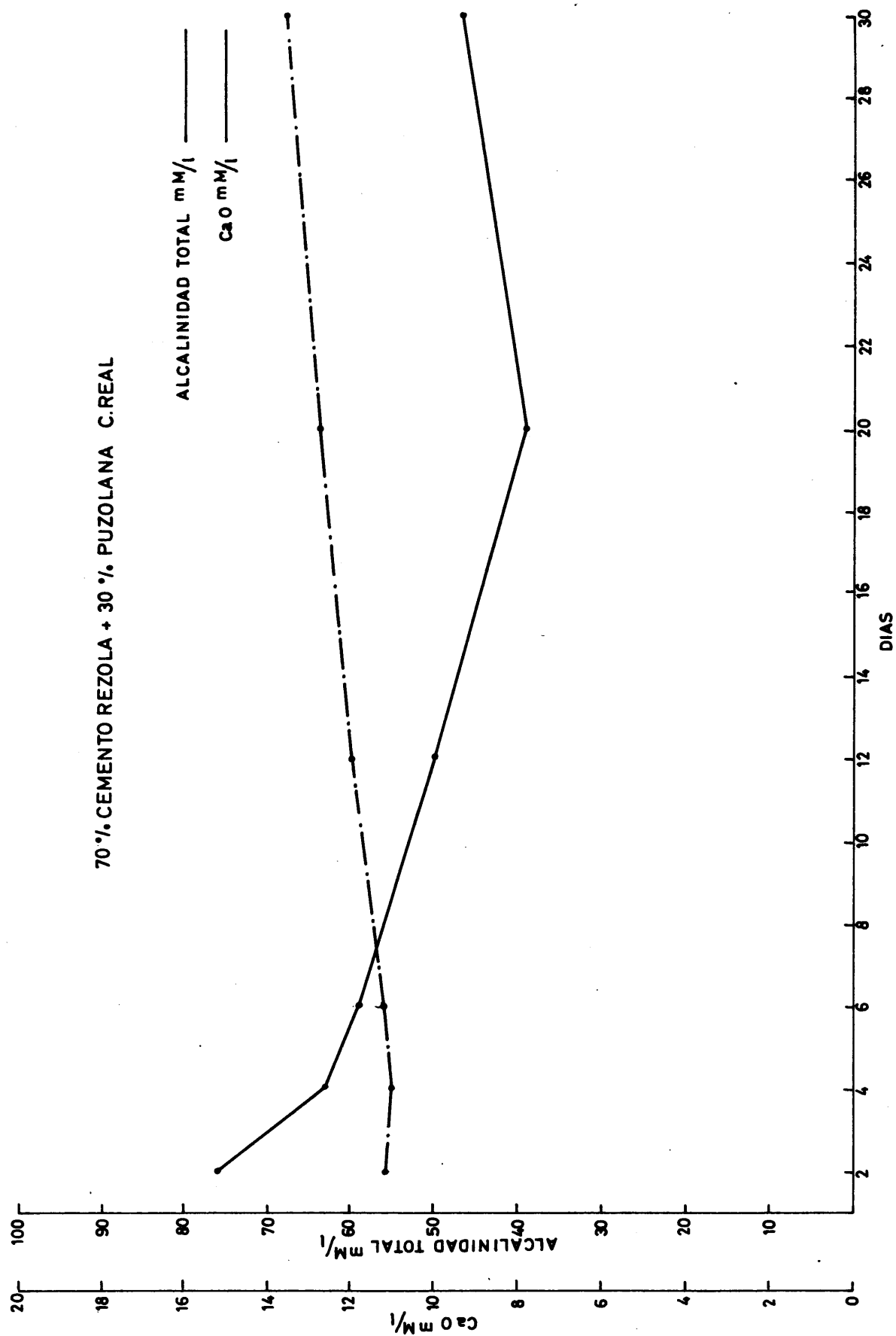


FIG.42



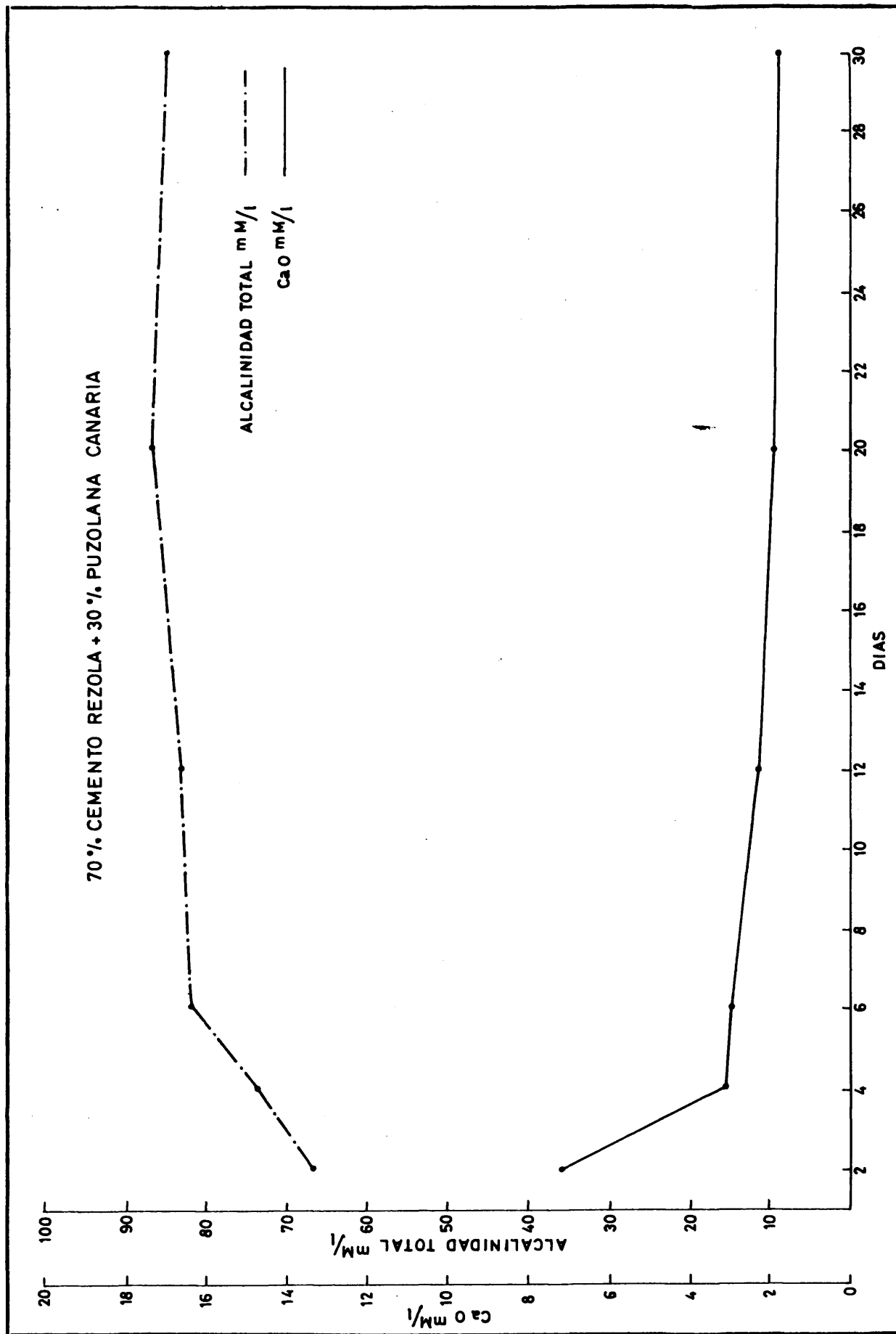


FIG. 43





70% Cemento Rezola - 30% Puzolana de Canarias

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	66,7	7,2	6,70	Negativo
4 dias	74,1	3,1	5,85	Positivo
6 dias	82,0	3,0	5,15	Positivo
12 dias	83,1	2,3	5,05	Positivo
20 dias	86,7	1,9	4,80	Positivo
30 dias	86,0	1,8	4,85	Positivo

Tabla nº 21

70% Cemento Rezola - 30% Ceniza ENESA (72624)

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	55,6	12,6	8,90	Negativo
4 dias	57,3	12,6	8,45	Negativo
6 dias	53,0	8,6	9,60	Positivo
12 dias	53,4	6,3	9,50	Positivo
20 dias	55,5	4,6	8,90	Positivo
30 dias	56,2	2,9	8,70	Positivo

Tabla nº 22

70 % CEMENTO REZOLA + 30 % CENIZA ENESA N° 72624

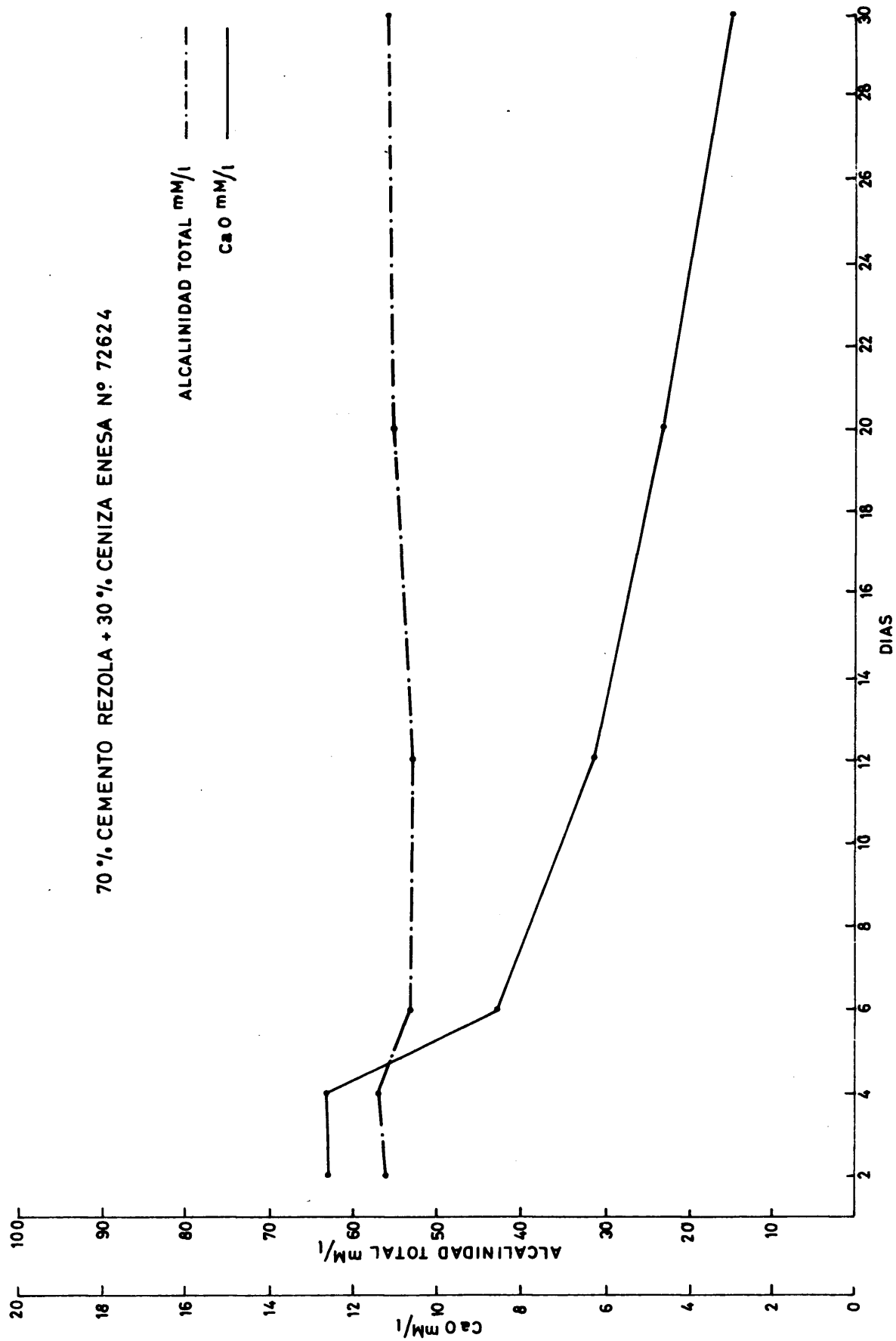


FIG. 44



70% CEMENTO REZOLA + 30% CENIZA ENESA Nº 72660

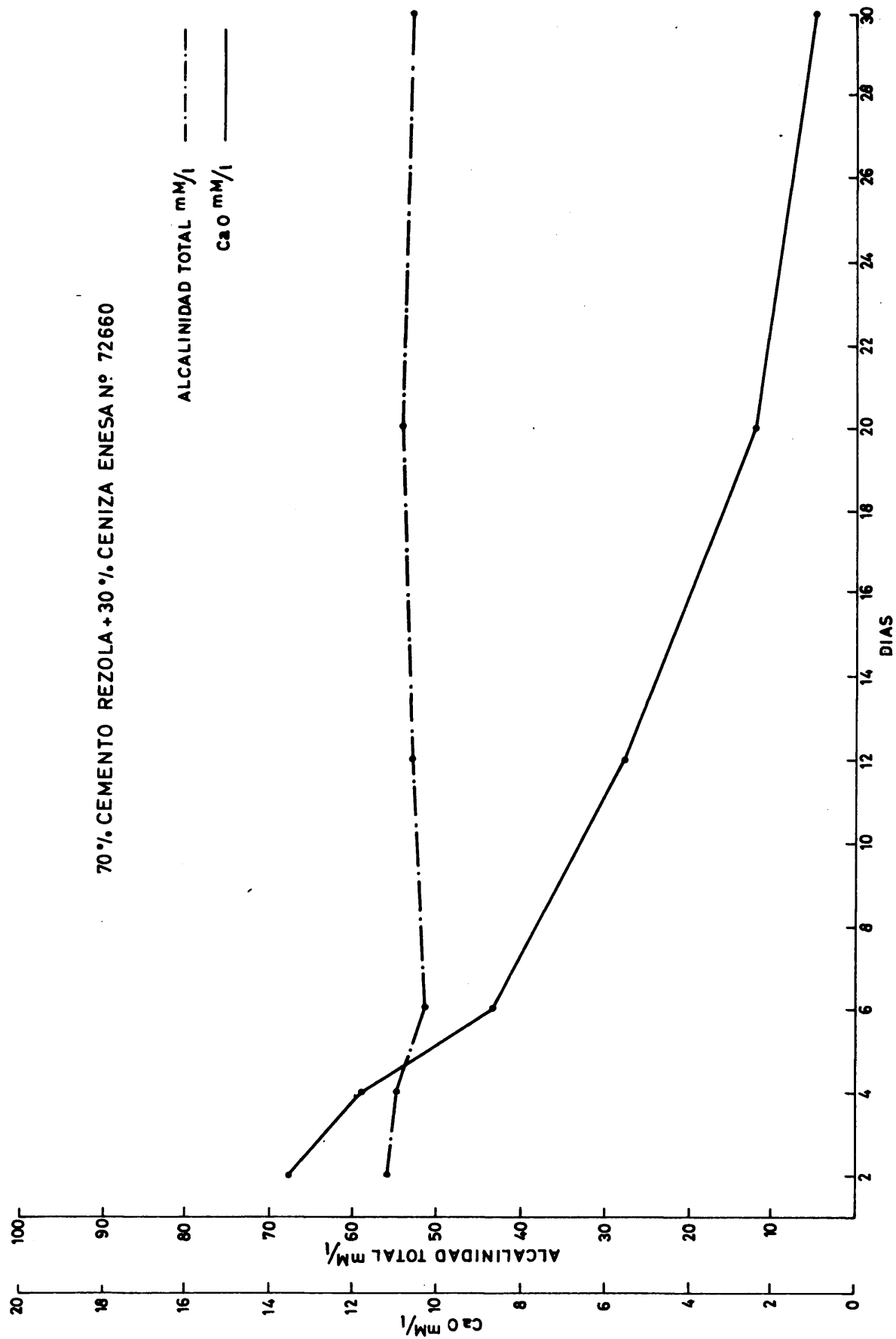


FIG. 45



70% Cemento Rezola - 30% Ceniza ENESA (72660)

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	56,4	13,6	8,65	Negativo
4 dias	55,3	11,8	8,95	Negativo
6 dias	51,5	8,7	10,05	Positivo
12 dias	52,6	5,5	9,65	Positivo
20 dias	54,3	1,4	9,20	Positivo
30 dias	52,8	1,2	9,60	Positivo

Tabla nº 23

70% Cemento Rezola - 30% Ceniza ENSIDESA

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	47,3	7,0	11,45	Positivo
4 dias	53,3	2,5	9,50	Positivo
6 dias	55,4	1,2	9,00	Positivo
12 dias	55,8	0,68	8,85	Positivo
20 dias	60,0	0,60	7,80	Positivo
30 dias	55,0	0,53	9,05	Positivo

Tabla nº24



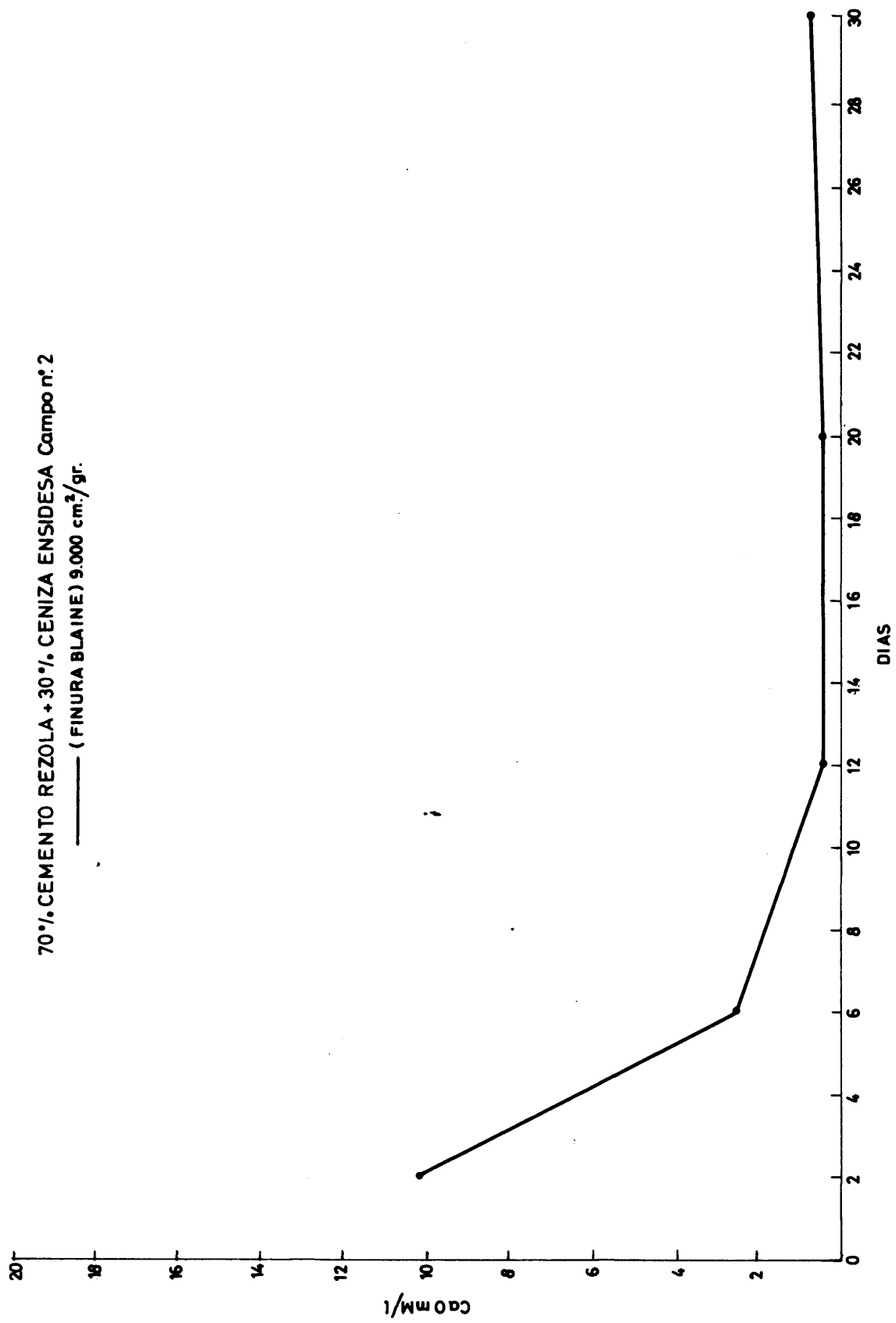


FIG. 46



70% CEMENTO REZOLA + 30% ESCORIA ENSIDESA

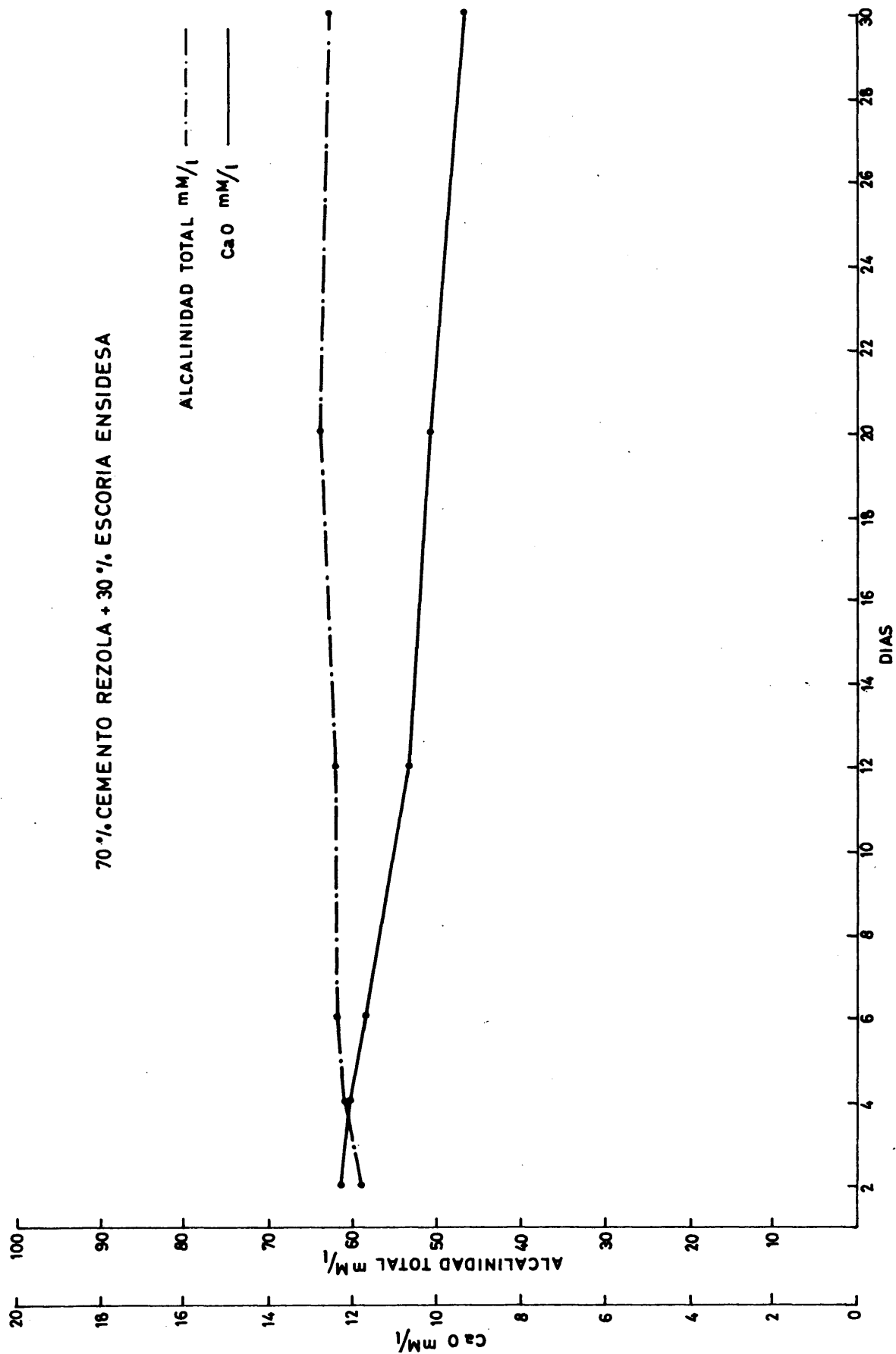


FIG. 47



70% Cemento Rezola - 30% Escoria de ENSIDESA

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	59,4	12,3	7,95	Negativo
4 dias	61,3	12,1	7,55	Negativo
6 dias	62,4	11,7	7,40	Negativo
12 dias	62,2	10,2	7,40	Negativo
20 dias	64,1	10,2	7,10	Negativo
30 dias	63,3	9,4	7,20	Negativo

Tabla nº 25

70% Crmento Valderriivas - 30% Puzolana de Ciudad Real

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	57,8	14,7	8,30	Negativo
4 dias	58,7	11,5	8,10	Negativo
6 dias	58,2	10,6	8,25	Negativo
12 dias	57,1	6,0	8,25	Positivo
20 dias	73,5	5,8	5,90	Positivo
30 dias	68,5	5,4	6,45	Positivo

Tabla nº 32

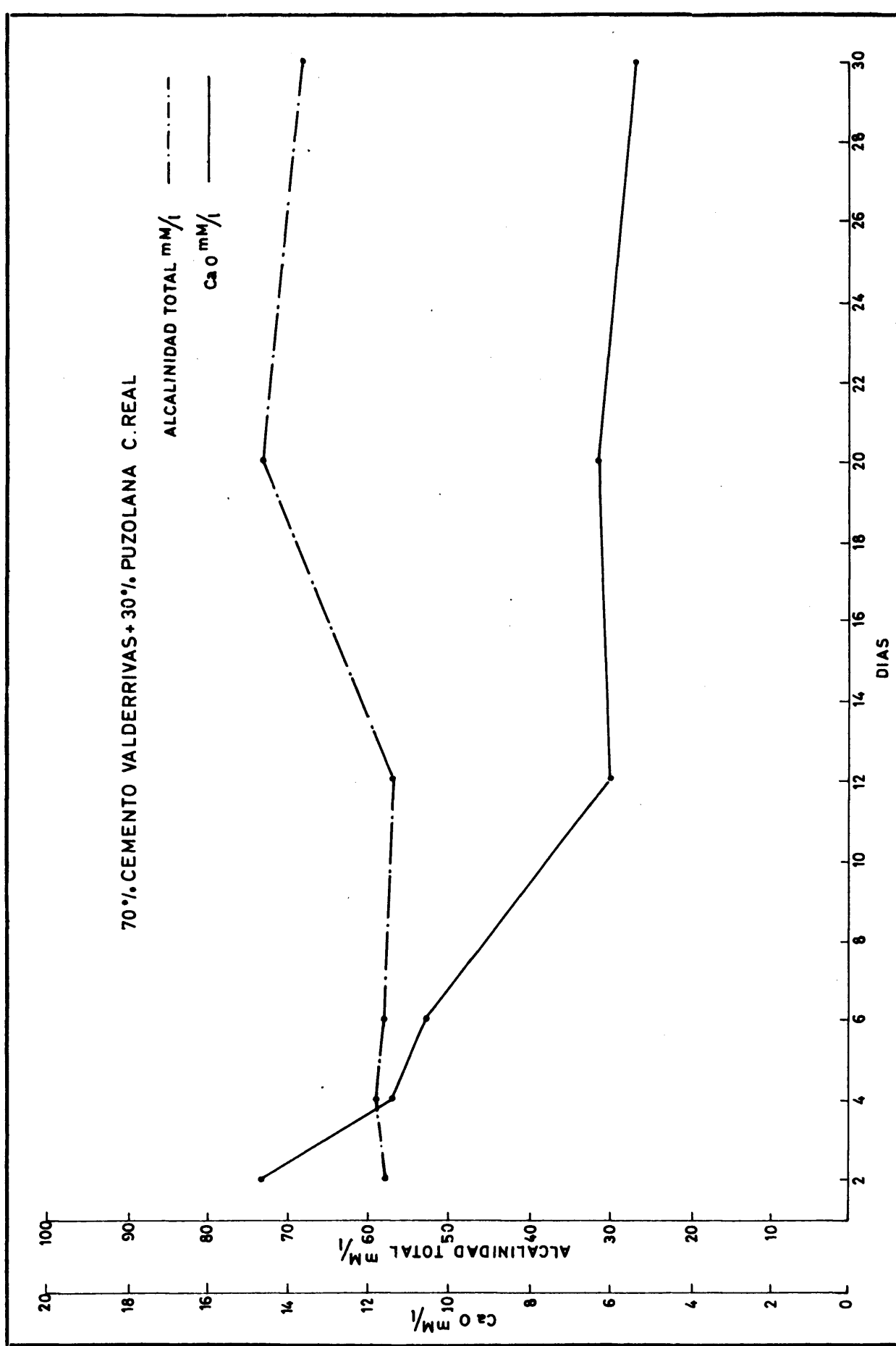


FIG. 48





70% CEMENTO VALDERRIVAS + 30% PUZOLANA CANARIA

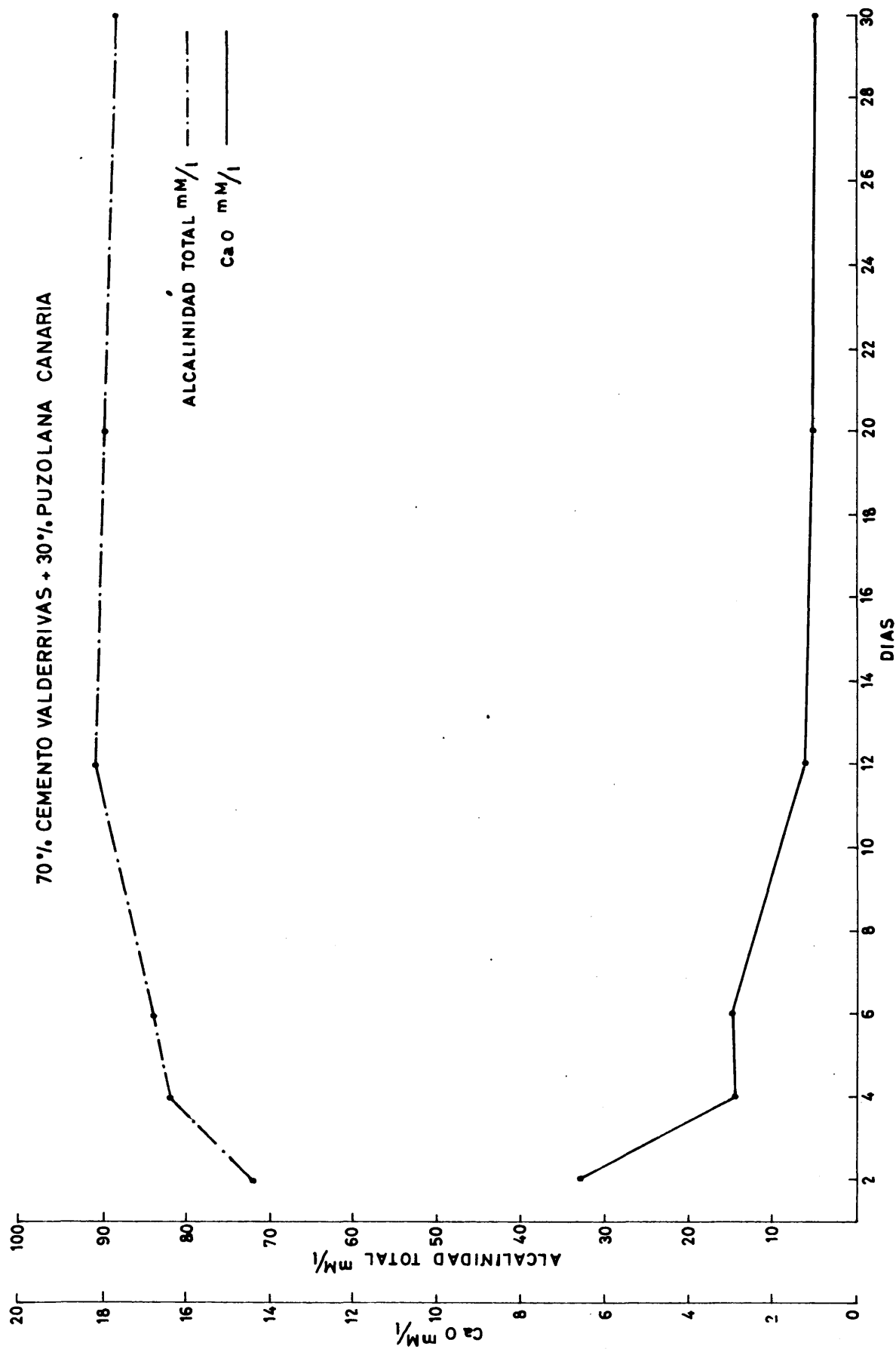


FIG.49



70% Cemento Valderrias - 30 % Puzolana de Canarias

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teorica mm/l	Resultado del ensayo
2 dias	71,8	6,6	6,10	Negativo
4 dias	81,9	2,8	5,2	Positivo
6 dias	84,1	3,0	5,00	Positivo
12 dias	90,8	1,3	4,50	Positivo
20 dias	90,0	1,1	4,55	Positivo
30 dias	88,5	1,0	4,65	Positivo

70% Cemento Valdeirivas - 30 % Ceniza ENESA nº 72.624

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teorica mm/l	Resultado del ensayo
2 dias	56,4	11,2	8,65	Negativo
4 dias	61,0	11,2	7,60	Negativo
6 dias	60,2	10,3	7,75	Negativo
12 dias	59,1	5,2	8,00	Positivo
20 dias	62,6	4,6	7,30	Positivo
30 dias	59,0	1,0	8,00	Positivo

Tabla nº 34

70% CEMENTO VALDERRIVAS + CENIZA ENESA Nº 72624

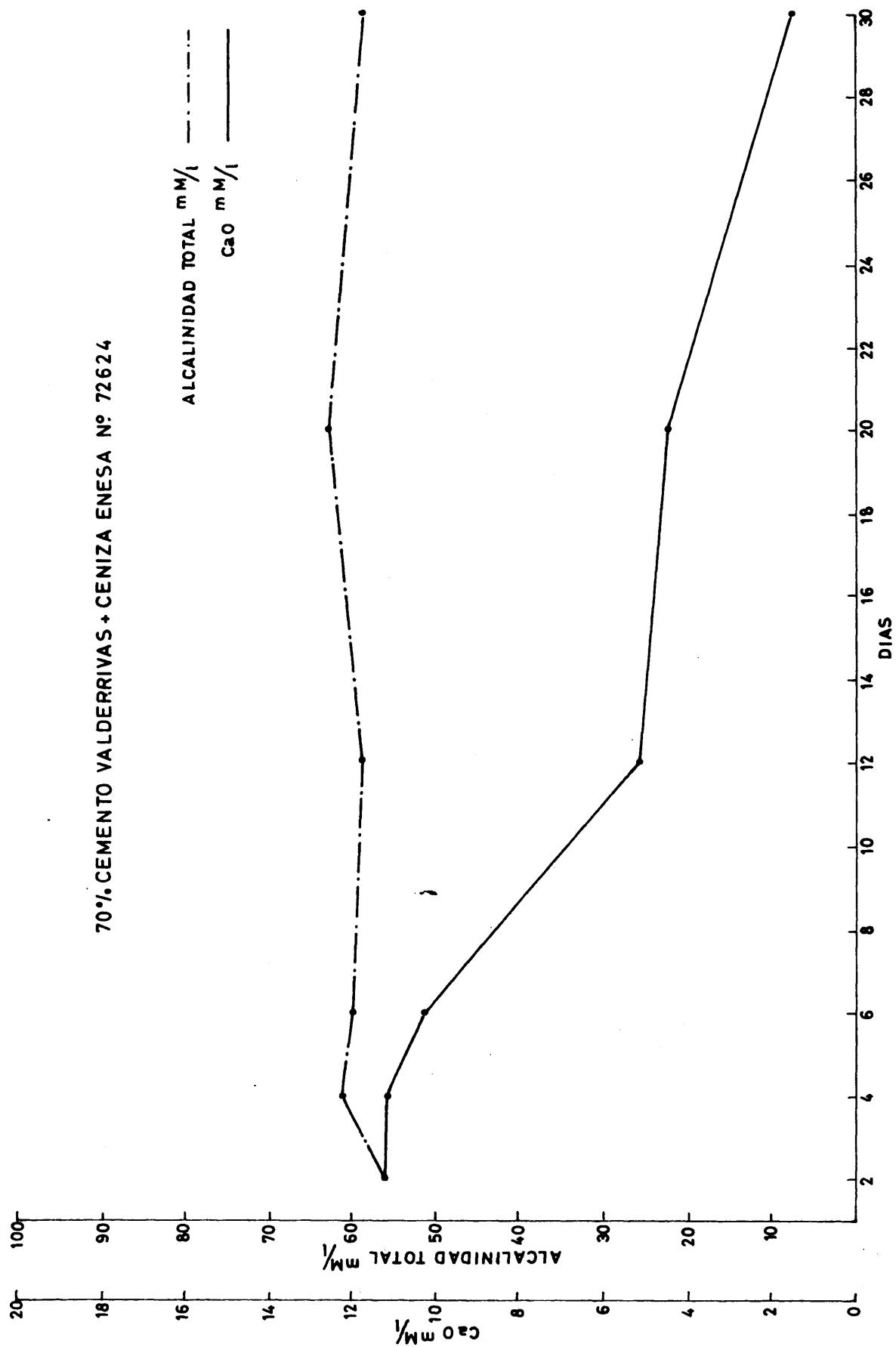


FIG. 50



70% CEMENTO VALDERRIVAS + 30% CENIZA ENESA Nº 72660

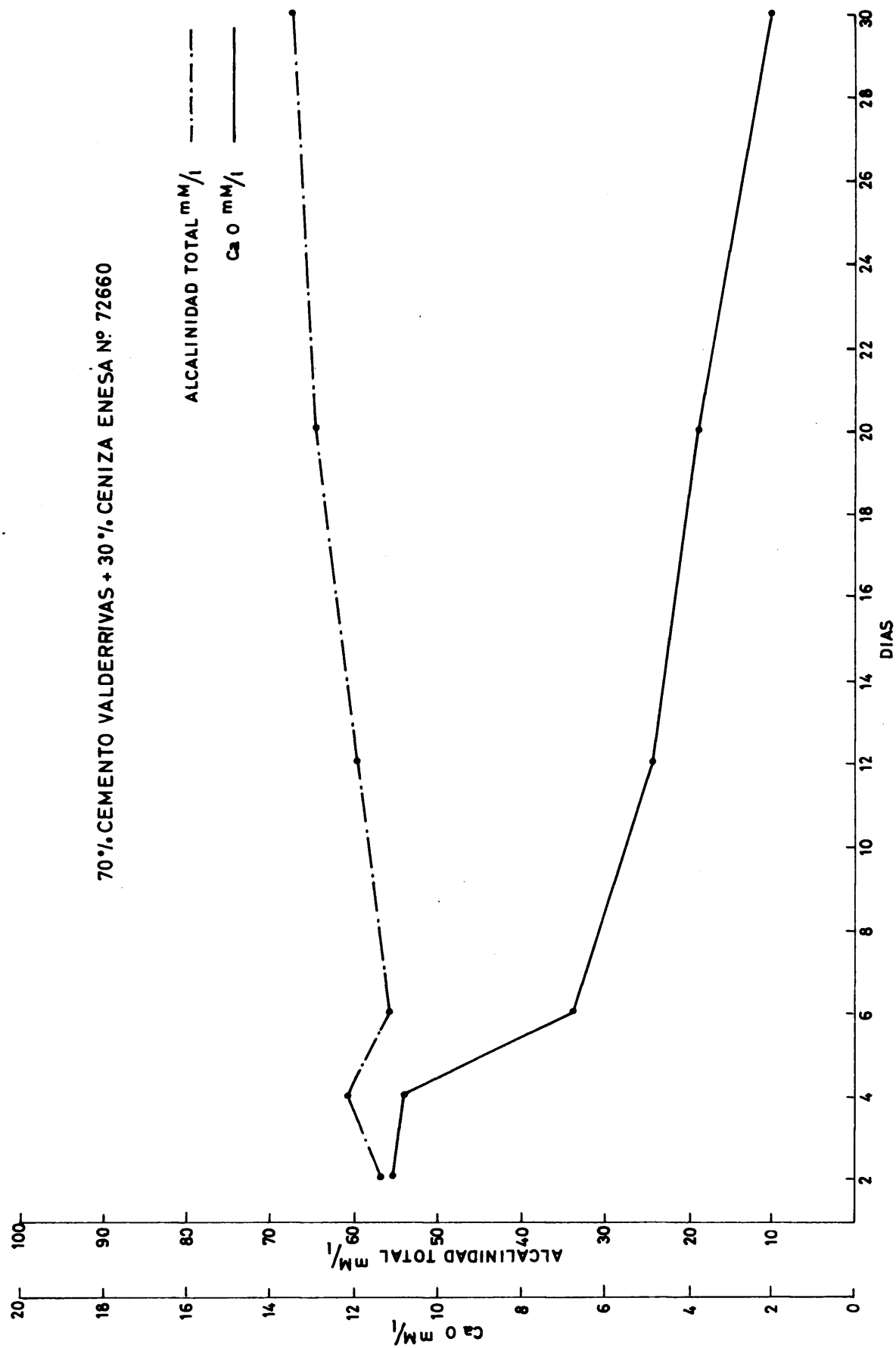


FIG.51





70% Cemento Valderriivas - 30% Ceniza ENESA nº 72660

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teorica mM/l	Resultado del ensayo
2 dias	57,0	11,1	8,50	Negativo
4 dias	61,1	10,9	6,85	Negativo
6 dias	56,3	6,8	8,65	Positivo
12 dias	60,3	5,0	7,70	Positivo
20 dias	65,2	3,9	6,90	Positivo
30 dias	67,9	2,1	6,55	Positivo

Tabla nº 35

Cemento Valderriivas 70 %.- Ceniza ENSIDESA 30 %

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teórica mm/l	Resultado del ensayo
2 días	51,3	5,8	10,25	Positivo
4 días	55,5	2,2	9,0	Positivo
6 días	58,7	0,87	8,25	Positivo
12 días	60,3	0,38	7,25	Positivo
20 días	56,7	0,50	8,25	Positivo
30 días	53,3	0,50	9,0	Positivo

Tabla nº 36

70% CEMENTO VALDERRIVAS + 30% CENIZA ENSIDESA CAMPO N° 2

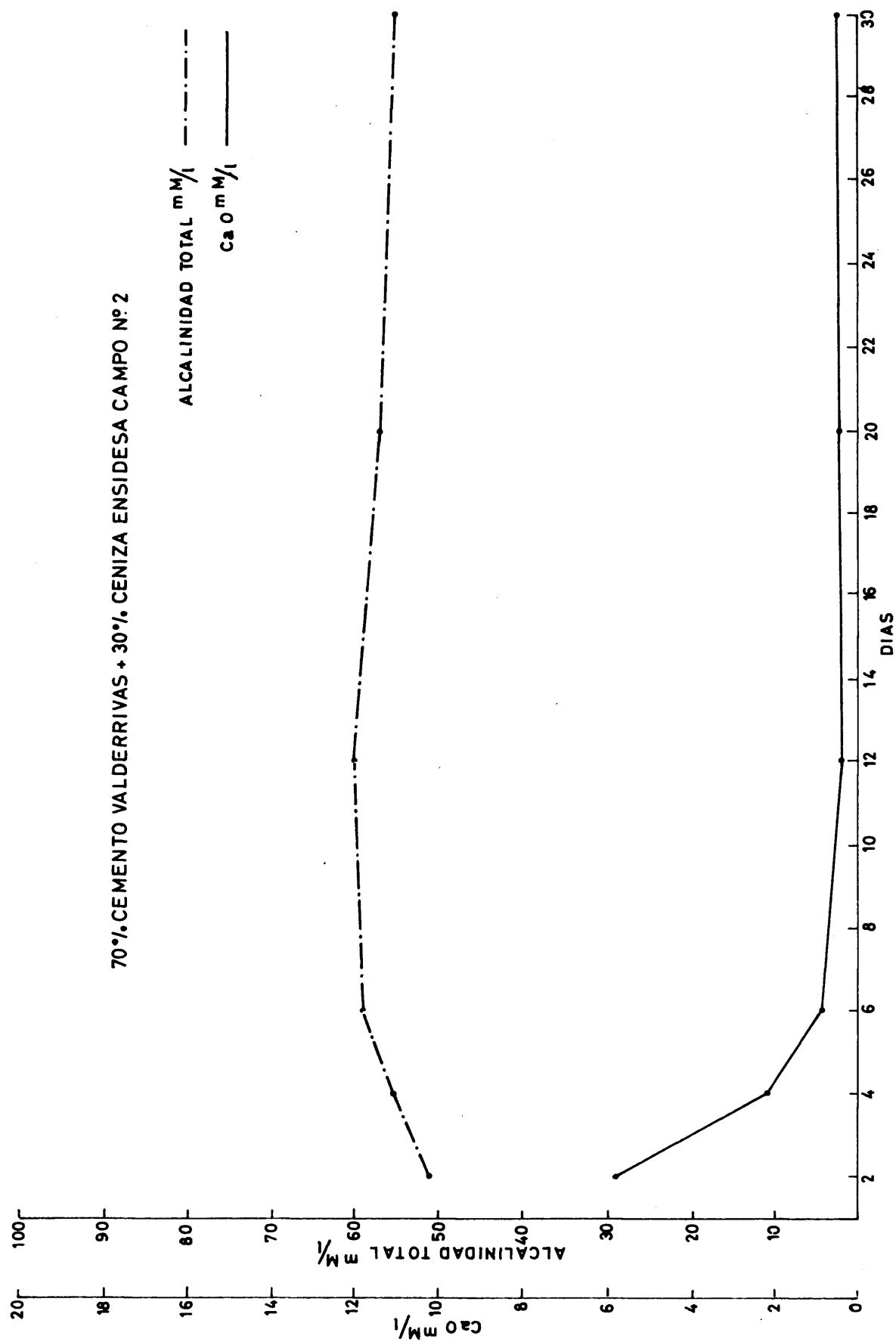


FIG.52



70% CEMENTO VALDERRIVAS + 30% ESCORIA ENSIDESA

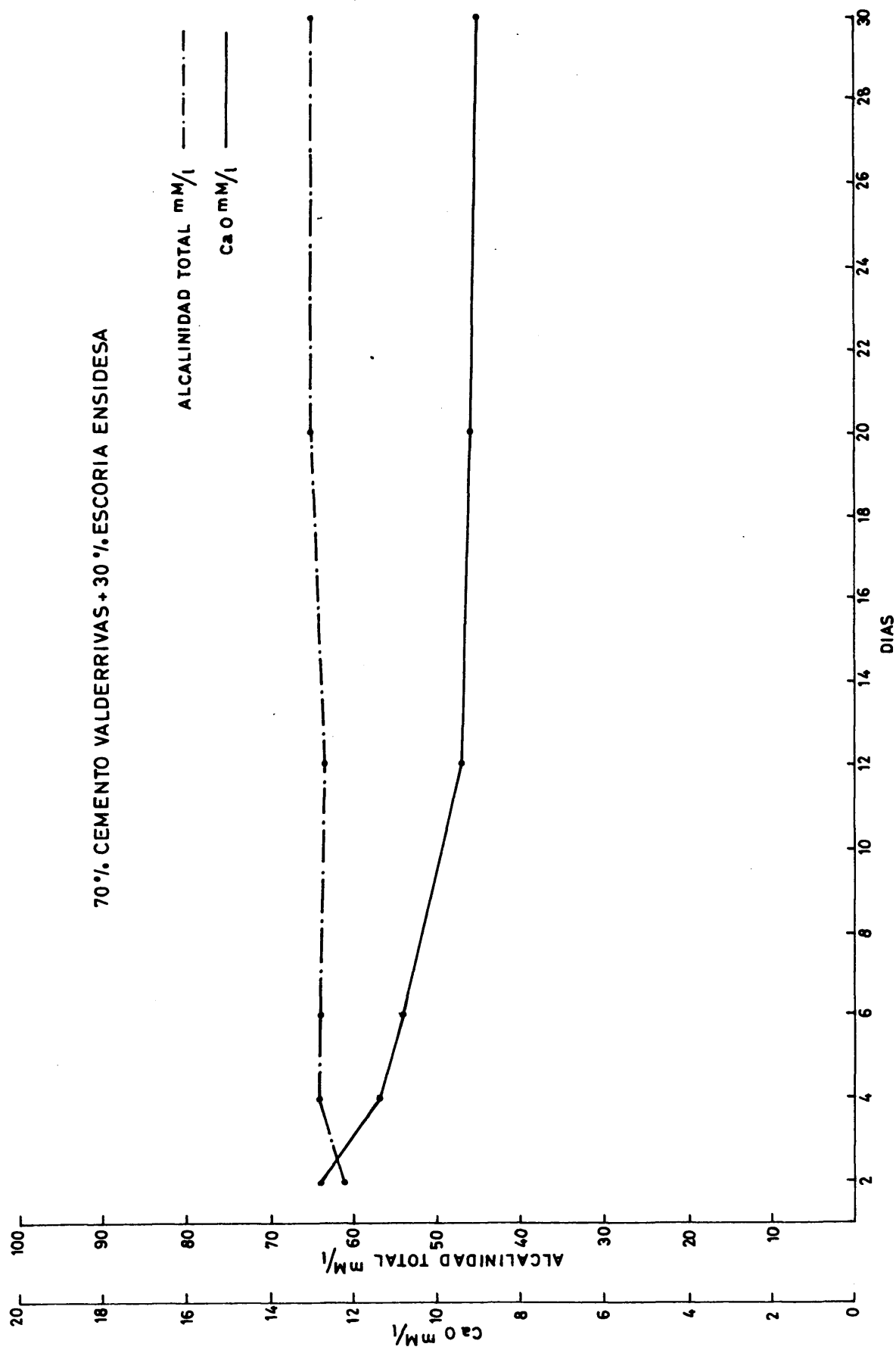


FIG.53



Cemento Valderrias 70 %.- Escoria ENSIDESA 30 %

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teórica mm/l	Resultado del ensayo
2 días	61,2	12,8	7,60	Negativo
4 días	64,1	11,4	7,10	Negativo
6 días	63,6	10,8	7,15	Negativo
12 días	63,5	9,4	6,80	Negativo
20 días	65,2	9,2	6,90	Negativo
30 días	65,0	9,0	6,90	Negativo

Tabla nº 37.

Cemento Cía. Valenciana 70 %.- Puzolana C. Real 30 %

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teórica mm/l	Resultado del ensayo
2 días	53,2	13,8	9,55	Negativo
4 días	50,3	10,7	10,45	Negativo
6 días	49,6	8,0	10,70	Positivo
12 días	56,5	7,7	8,65	Negativo
20 días	62,4	7,8	7,35	Negativo
30 días	64,6	8,5	7,00	Negativo

Tabla nº 26.



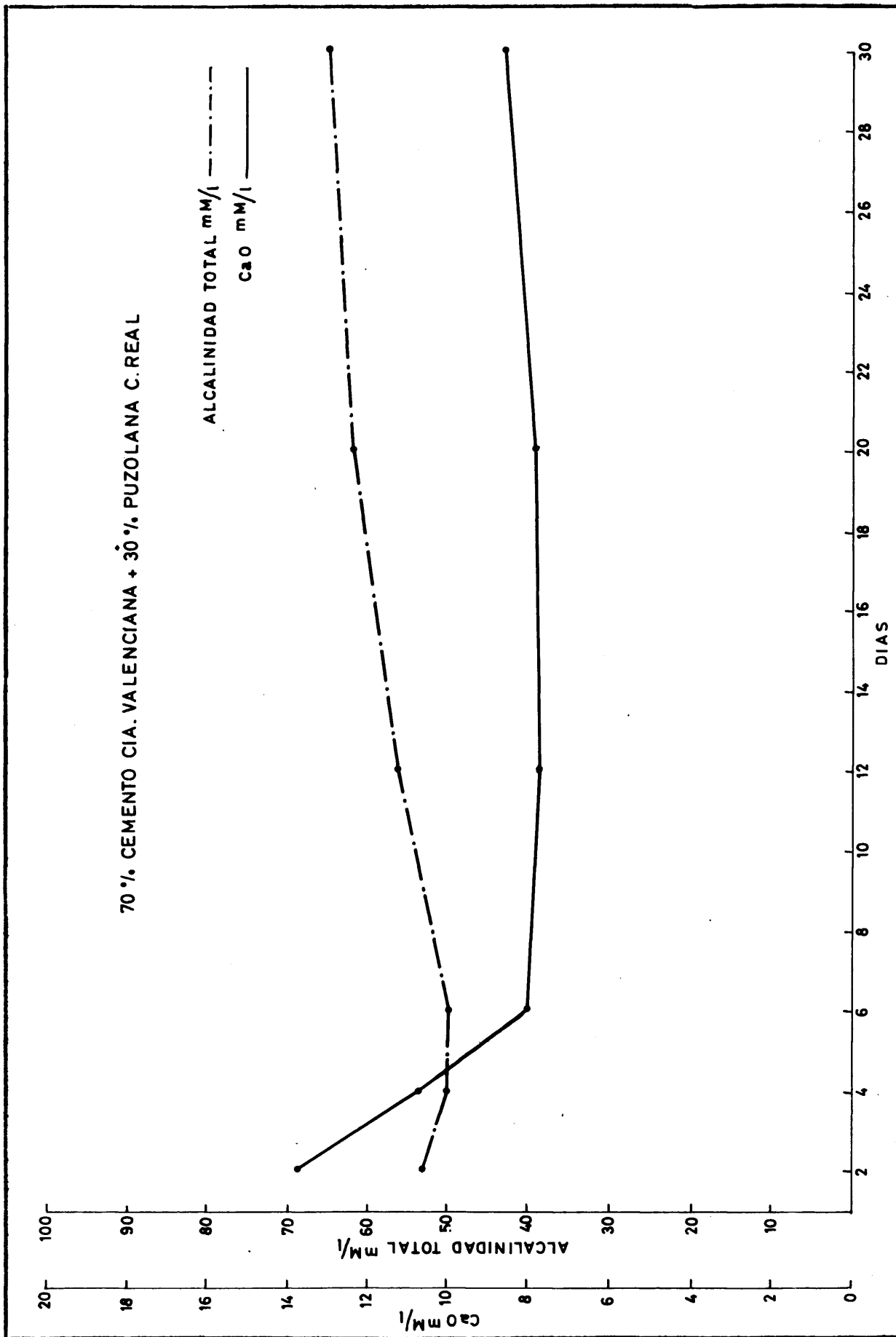


FIG.54



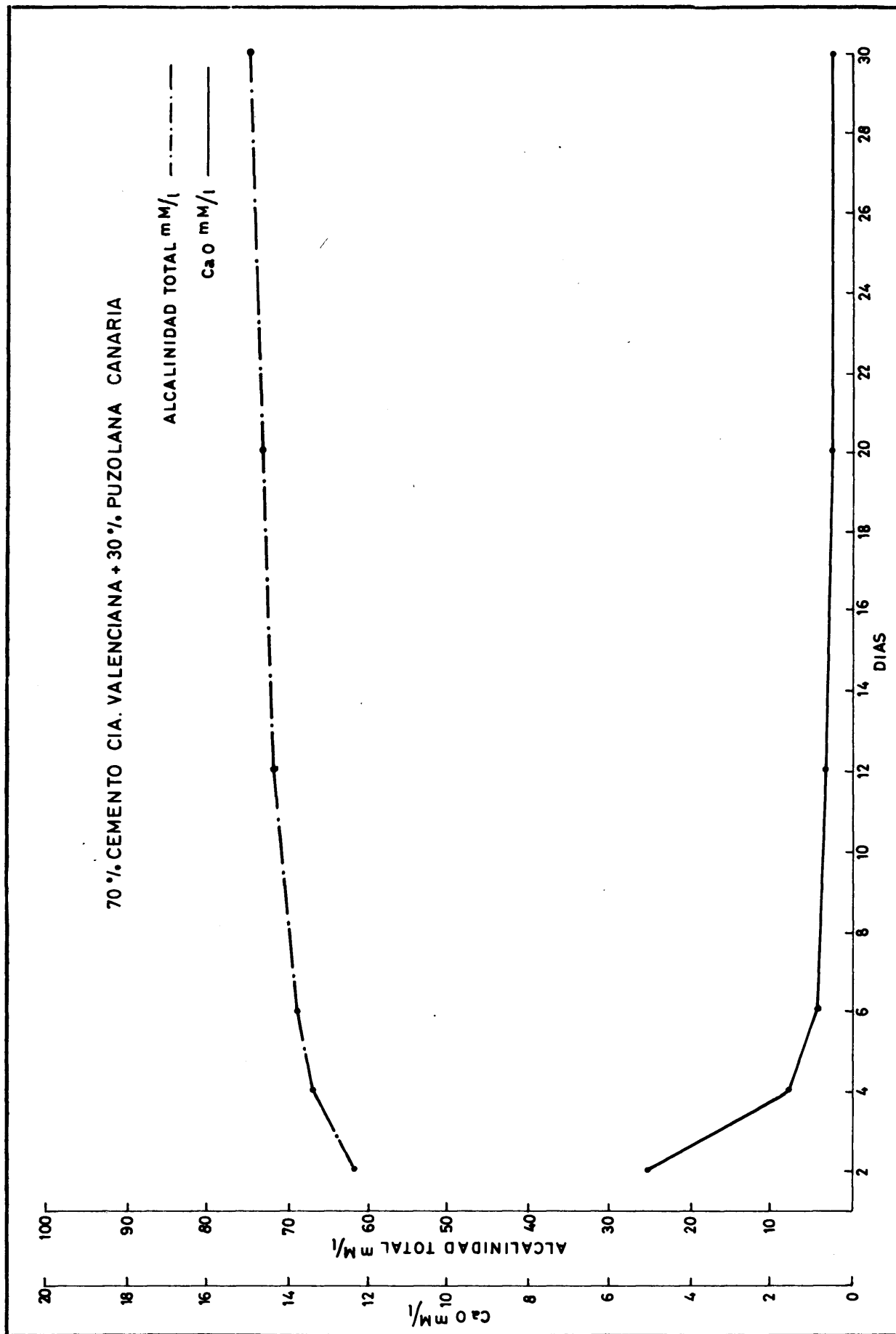


FIG. 55



Cemento Cía. Valenciana 70 %.- Puzolana Canaria 30 %

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teórica mm/l	Resultado del ensayo
2 días	62,2	5,1	7,40	Positivo
4 días	66,7	1,5	6,70	Positivo
6 días	68,8	0,77	6,40	Positivo
12 días	72,4	0,66	6,05	Positivo
20 días	73,5	0,55	5,90	Positivo
30 días	73,3	0,55	5,75	Positivo

Tabla nº 27

Cemento Cía. Valenciana 70 %.- Ceniza ENESA (72.624) 30 %

Edad,	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teórica mM/l	Resultado del ensayo
2 días	55,4	14,7	8,90	Negativo
4 días	53,8	12,3	9,30	Negativo
6 días	47,9	7,3	11,20	Positivo
12 días	51,3	4,9	10,15	Positivo
20 días	48,7	1,6	10,95	Positivo
30 días	44,3	0,26	12,55	Positivo

Tabla nº 28

70% CEMENTO CIA. VALENCIANA + 30% CENISA ENESA Nº 72624

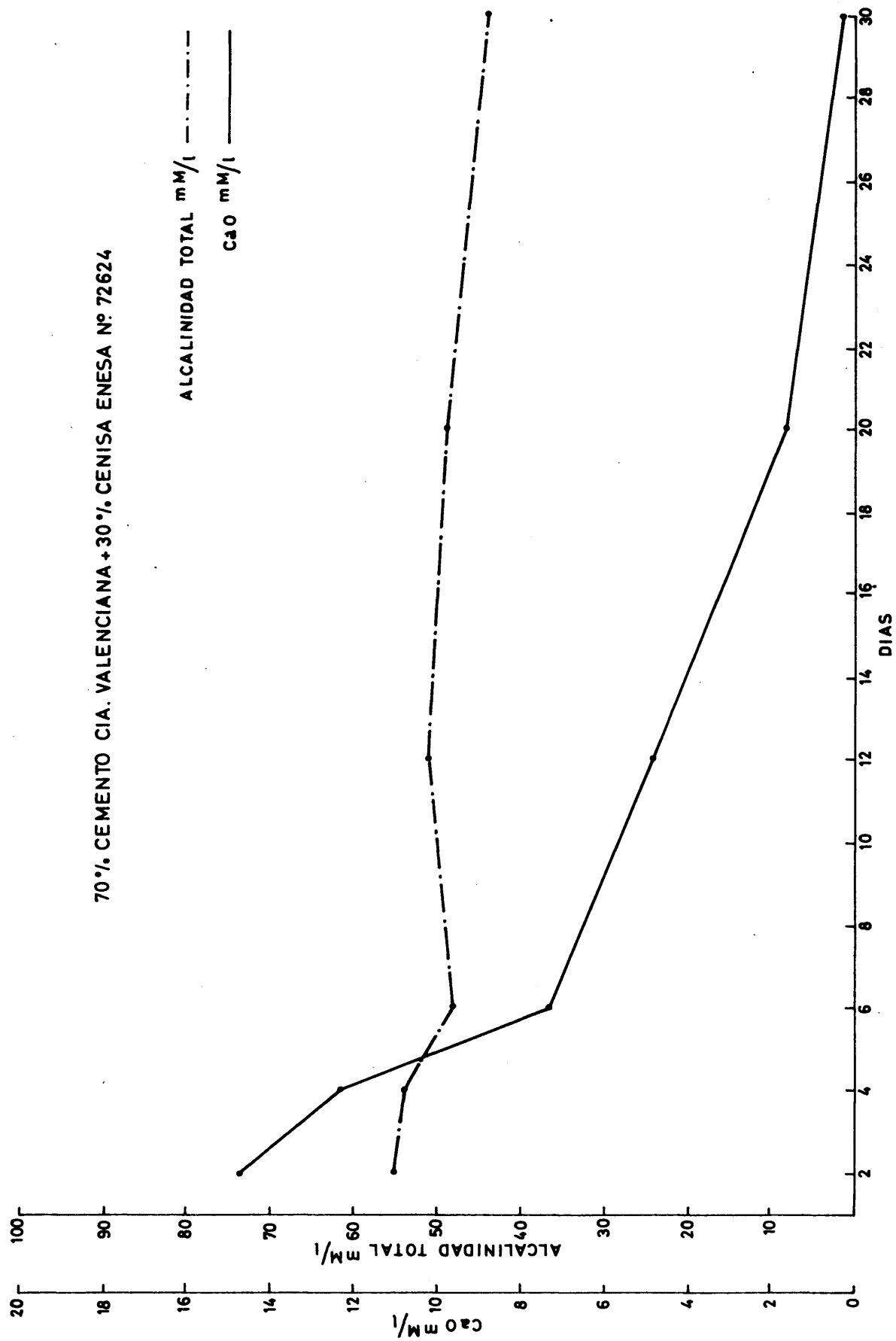


FIG.56





70% CEMENTO CIA. VALENCIANA + 30% CENIZA ENESA Nº 72660

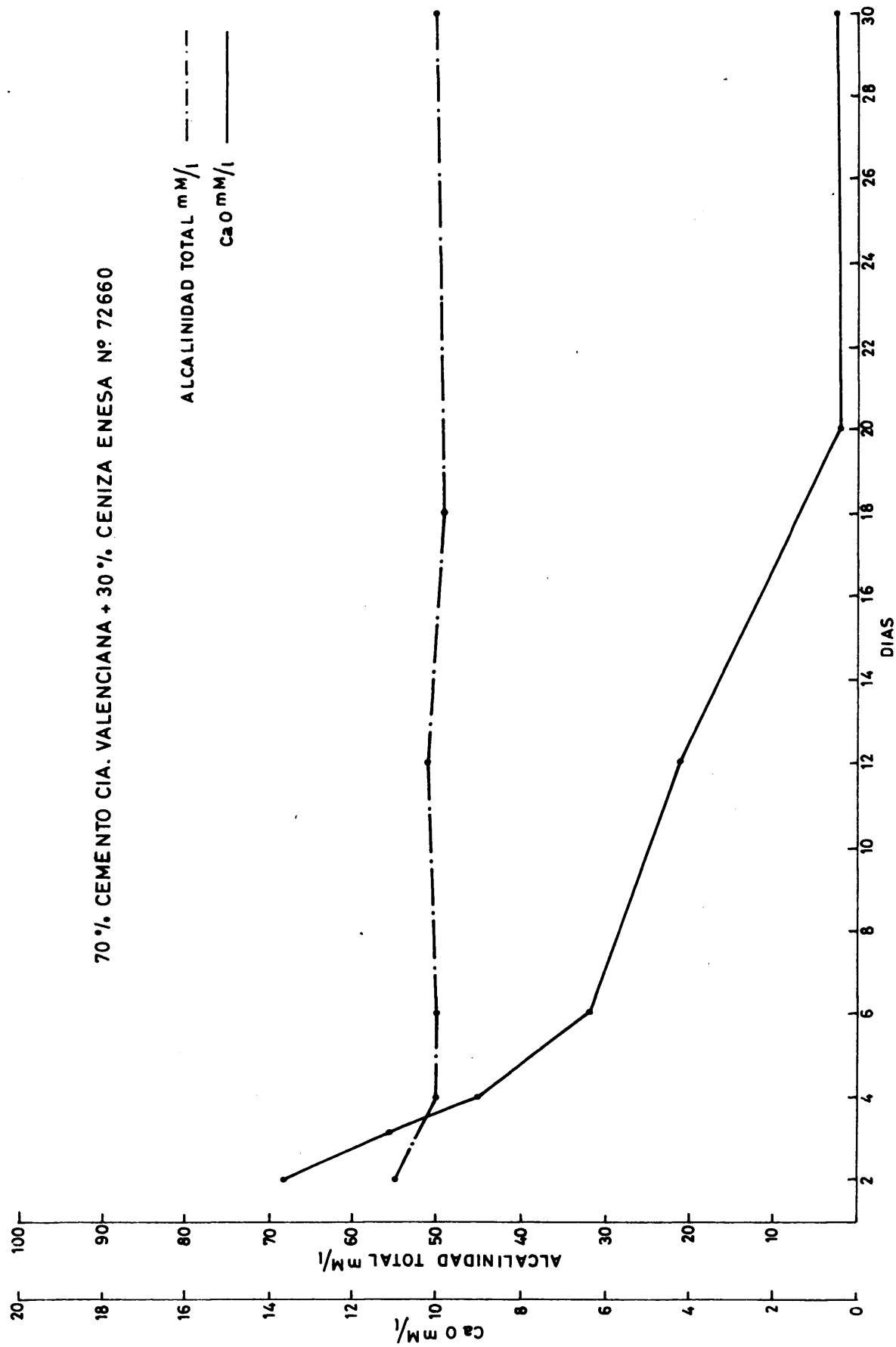


FIG. 57



Cemento de la Cía. Valenciana 70 %.- Ceniza ENESA (72.660) 30 %

Edad	Alcalinidad total OM mM/1	Cal encontrada mM/1	Cal teórica mM/l	Resultado del ensayo
2 días	55,0	13,7	9,85	Negativo
4 días	49,8	9,1	10,55	Positivo
6 días	50,1	6,4	10,45	Positivo
12 días	51,3	4,2	10,15	Positivo
20 días	49,1	0,37	10,75	Positivo
30 días	50,2	0,37	10,45	Positivo

Tabla nº 29

Cemento Cía. Valenciana 70 %.- Ceniza ENSIDESA 30 %

Edad	Alcalinidad total OH mm/l	Cal encontrada mm/l	Cal teórica mm/l	Resultado del ensayo
2 días	46,2	7,8	11,85	Positivo
4 días	44,7	1,2	12,40	Positivo
6 días	45,4	0,53	12,25	Positivo
12 días	45,9	0,43	12,00	Positivo
20 días	43,7	0,31	12,90	Positivo
30 días	44,3	0,18	12,55	Positivo

Tabla nº 30

70 % CEMENTO CIA. VALENCIANA + 30 % CENIZA ENSIDESA CAMPO N° 2

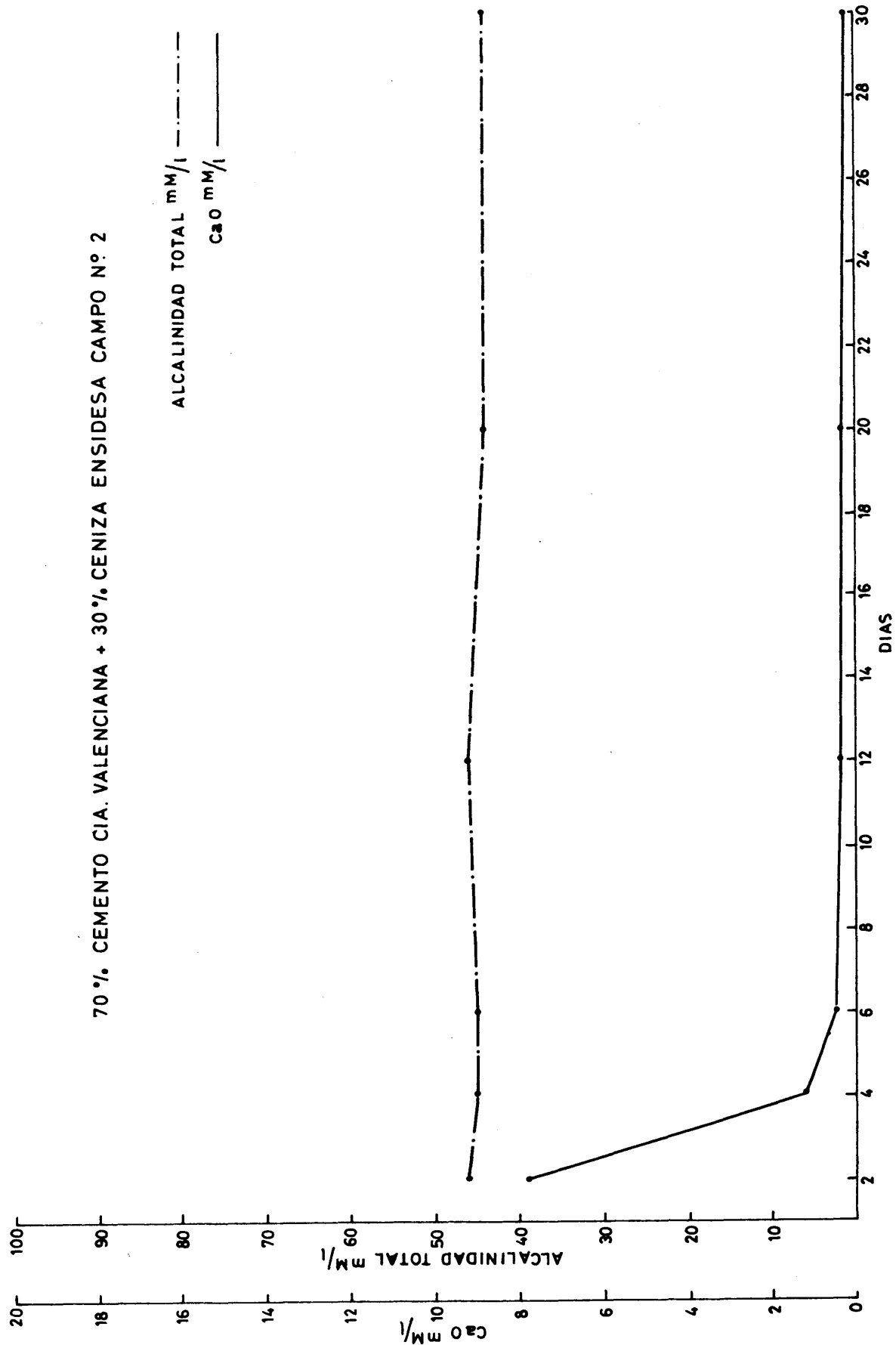


FIG.58



70 % CEMENTO CIA. VALENCIANA + 30 % ESCORIA ENSIDESA

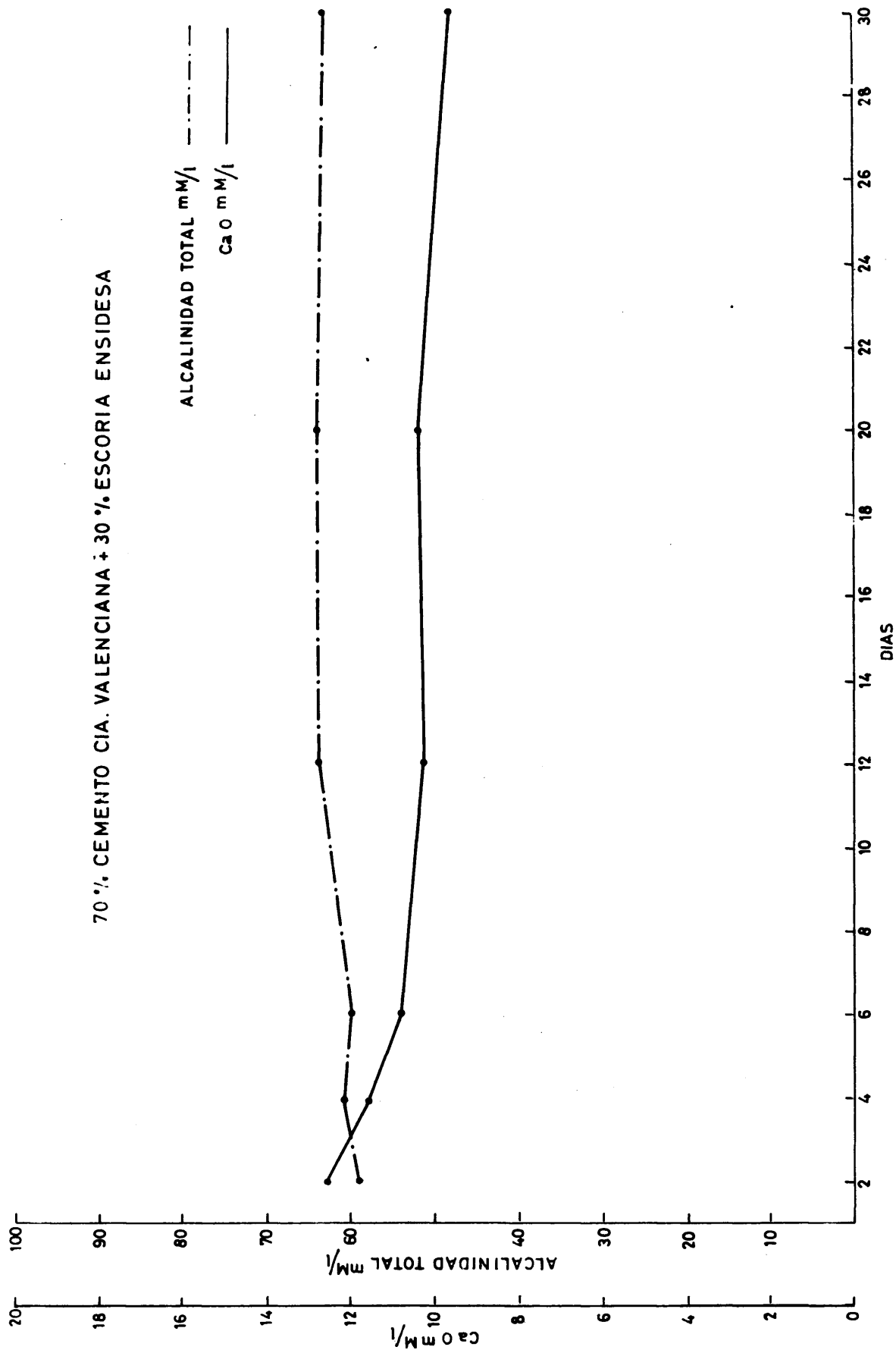


FIG.59





Cemento Cía. Valenciana 70 % - Escoria ENSIDESA 30 %

Edad	Alcalinidad total OH mM/l	Cal encontrada mM/l	Cal teórica mM/l	Resultado del ensayo
2 días	59,2	12,6	8,00	Negativo
4 días	60,7	11,4	7,70	Negativo
6 días	59,8	10,8	7,90	Negativo
12 días	63,7	10,3	7,15	Negativo
20 días	64,5	10,1	7,00	Negativo
30 días	64,4	9,6	7,05	Negativo

Tabla nº 31.

### Estudio comparativo de los resultados

De los datos analíticos y su representación gráfica se deduce un comportamiento similar en los tres cementos, pudiéndose apreciar que las curvas de solubilidad de cal y de alcalinidad total varían de forma inversa, alcanzándose entre los cuatro y diez días valores constantes para ambas variables. Esto está de acuerdo con la influencia que en la solubilidad de la cal ejerce la presencia de los álcalis, por acción del ión común.

El estudio similar con cada una de las adiciones, pone de manifiesto que, tanto la alcalinidad de la solución acuosa en contacto con ellas como la cal soluble, alcanzan valores muy pequeños y prácticamente constantes en función del tiempo. Tan sólo la ceniza ENESA 72660 presenta una ligera disminución de la cal en solución, circunstancia que también afecta a la alcalinidad total de la solución.

El comportamiento de las mezclas, de proporción 70/30, puede resumirse de la siguiente forma:

En las primeras edades ( 2 días) se observa, tanto para las mezclas con cemento Rezola como las realizadas con el cemento Valderrivas, un aumento en el valor de la cal en solución, excepto en el caso de la puzolana de Canarias y ceniza de Ensidesa que, ya a esta edad muestra una disminución sensible del valor de la cal en solución.

Las mezclas realizadas con cemento de la Compañía Valenciana, presentan un comportamiento diferente a esas edades, ya que como se puede observar, disminuye el valor de la cal en solución

prácticamente en todas las mezclas , disminución que es mas notable en las mezclas con la puzolana de Canarias y con la ceniza de ENSIDESA.

A pesar de las pequeñas diferencias de comportamiento , las curvas correspondientes a mezclas con cada una de las adiciones son similares en los tres cementos . Ello parece indicar que, en este proceso , tiene poca importancia la composición mineralógica del cemento. Las curvas obtenidas difieren, sin embargo, sensiblemente de acuerdo con la naturaleza de la adición y, así, se ha observado que, tanto la puzolana de Canarias como la ceniza de ENSIDESA, rebajan rápidamente, en sus mezclas con los tres cementos , el contenido de cal en solución a concentraciones que tienden a 0, 002 M/l, valor que según Bogue (22) se alcanza en el equilibrio invariante del sistema  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  para la zona del diagrama en la que coexisten el silicato cálcico monohidrato y la fase líquida.

Las mezclas con las cenizas de ENESA designadas por 72624 y 72660, también tienden a rebajar la concentración de cal en solución a los valores anteriormente indicados . Difieren, sin embargo, de las anteriores en la velocidad con que se alcanza la citada concentración , pudiéndose apreciar en las correspondientes curvas que el proceso es mucho, mas lento.

La puzolana de Ciudad Real ; aunque muestra cierta tendencia a rebajar el valor de cal en solución , lo hace con lentitud y se estabiliza en concentraciones mucho más altas.

Por último, se pone claramente de manifiesto que el proceso de fijación de cal por la escoria es fundamentalmente diferente.

## II) Influencia de la proporción de la adición.

Los resultados se expresan únicamente en forma gráfica resumiéndolos todos en varias figuras, para facilitar su estudio comparativo. El primer tipo de representación es análogo al efectuado en el epígrafe anterior, si bien se han separado las escalas en que se representan la cal en solución y la alcalinidad total.

CENIZA ENSIDESA  
 CENIZA ENESA Nº 72624  
 CENIZA ENESA Nº 72660  
 PUZOLANA DE CANARIAS  
 PUZOLANA DE CIUDAD-REAL  
 ESCORIA ENSIDESA

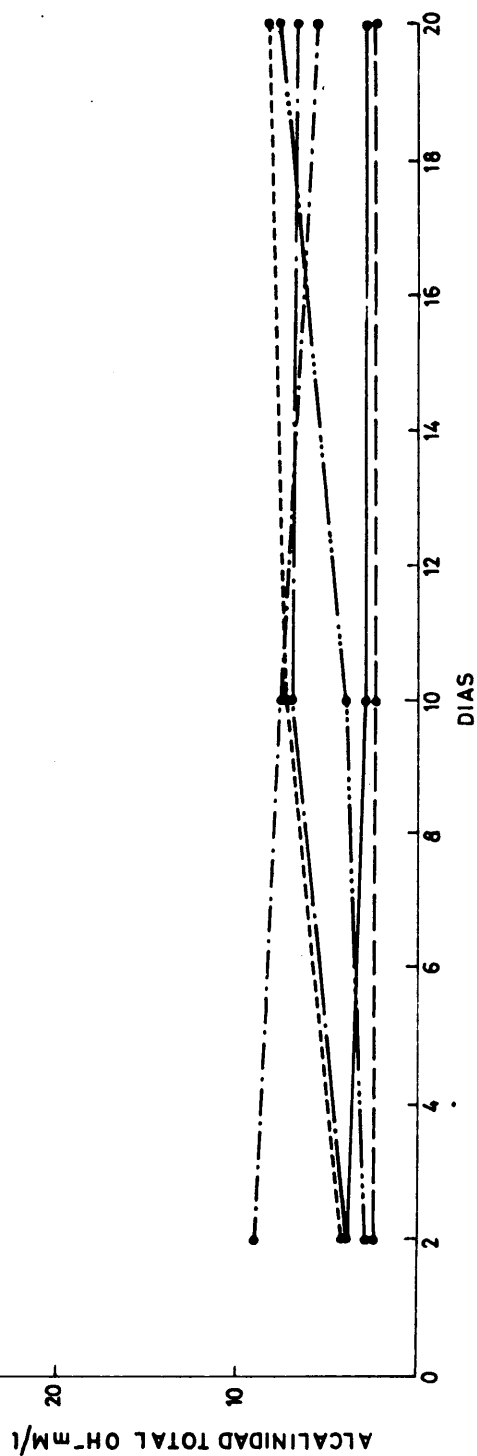
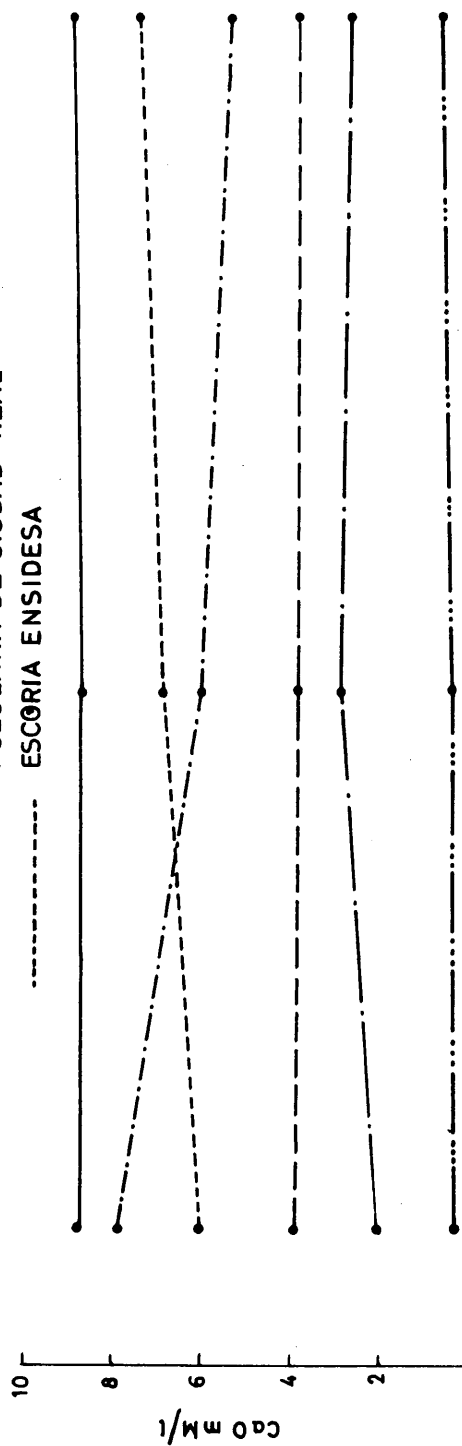


FIG.60



# CEMENTO VALDERRIVAS + ADICIONES

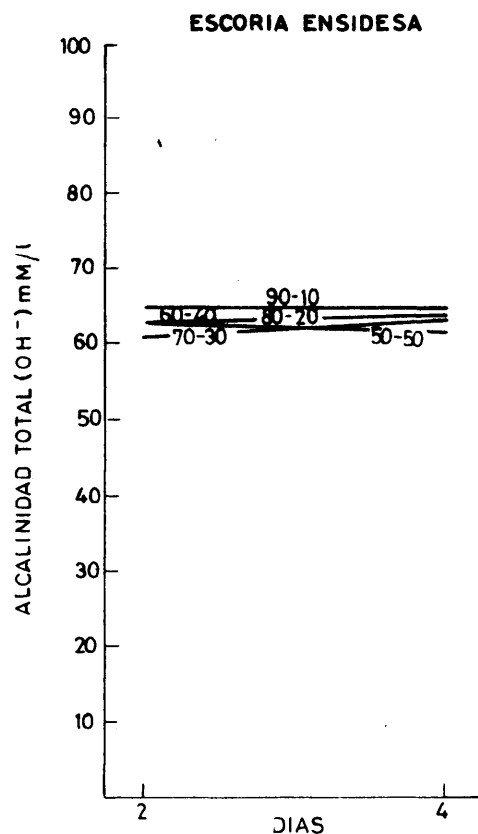
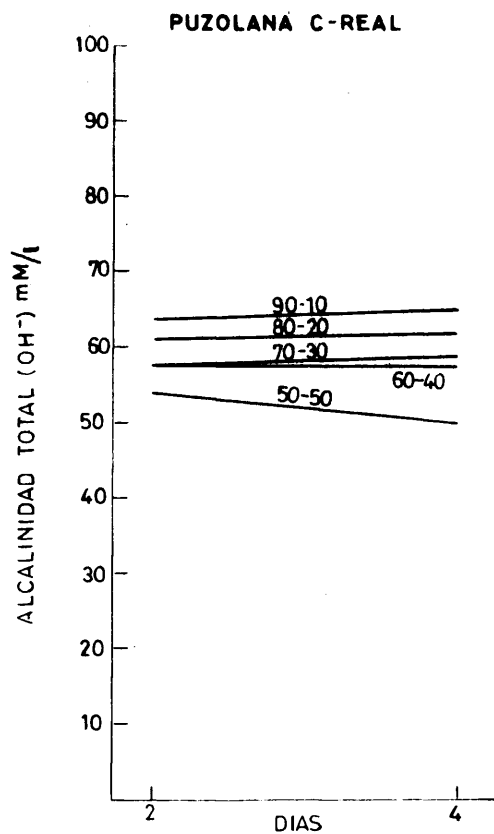
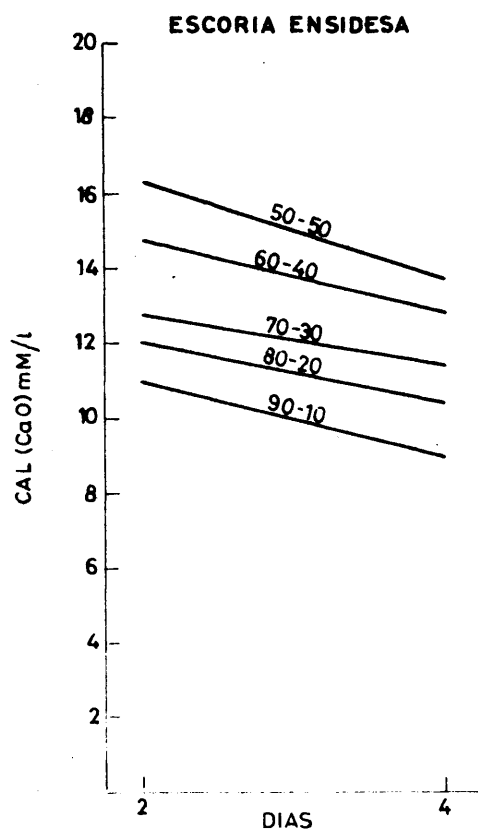
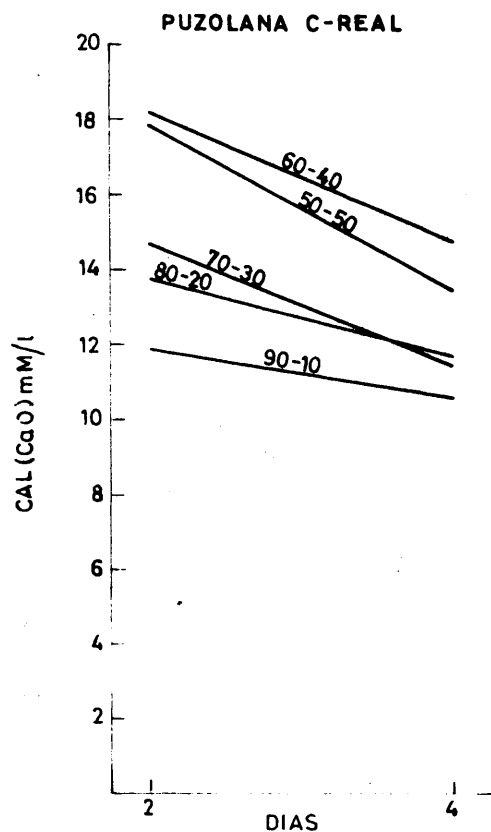


FIG.61 BIS





# CEMENTO VALDERRIVAS + ADICIONES

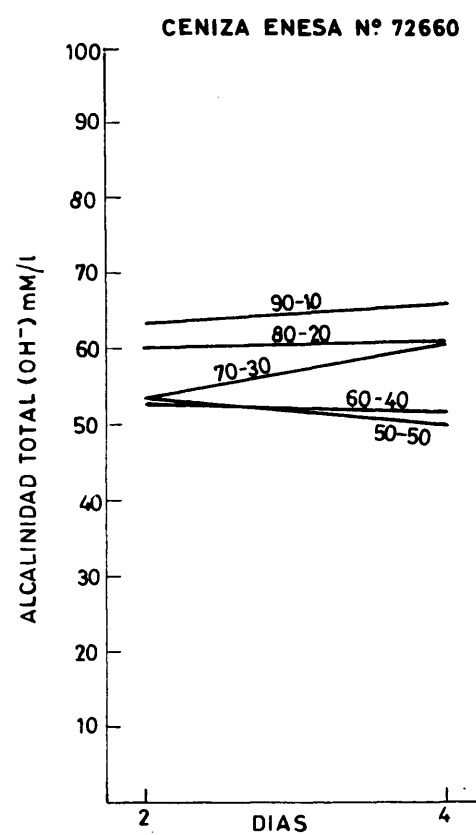
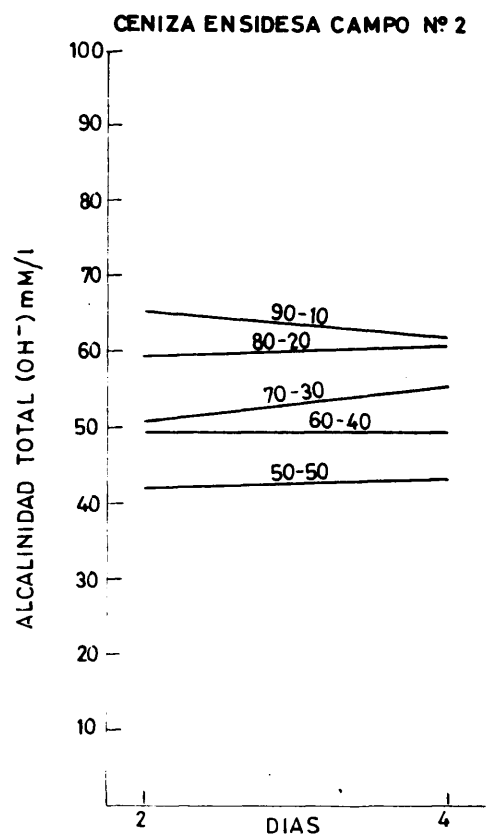
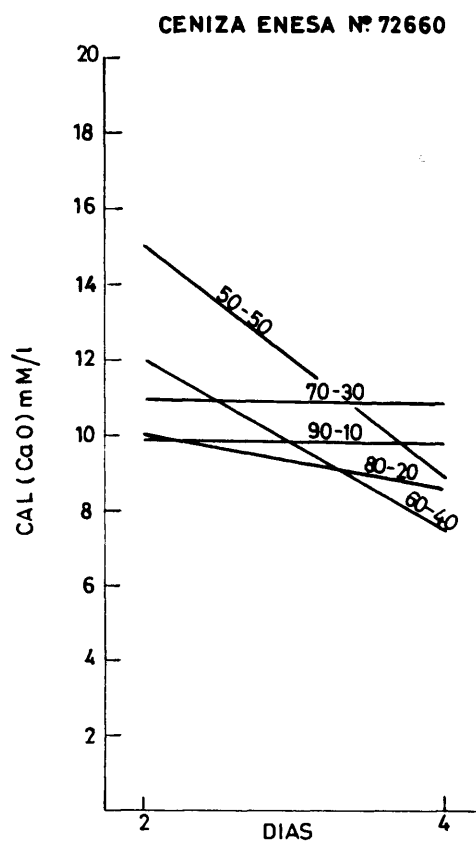
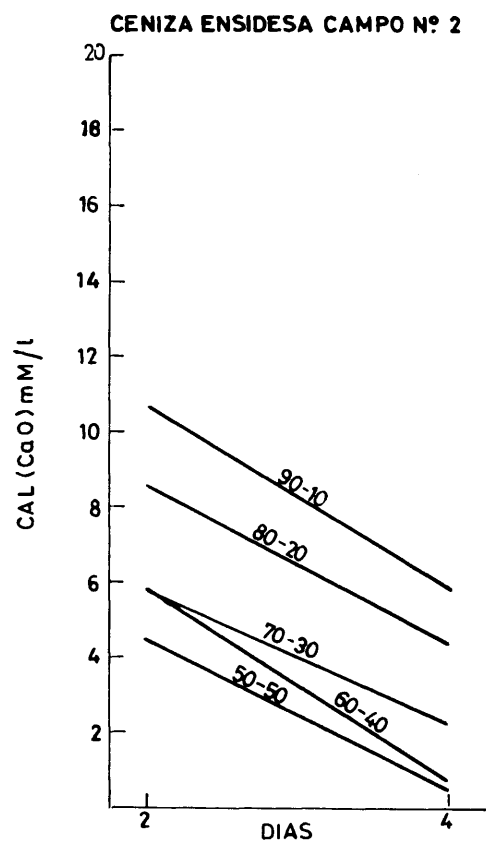


FIG.62 BIS



# CEMENTO VALDERRIVAS + ADICIONES

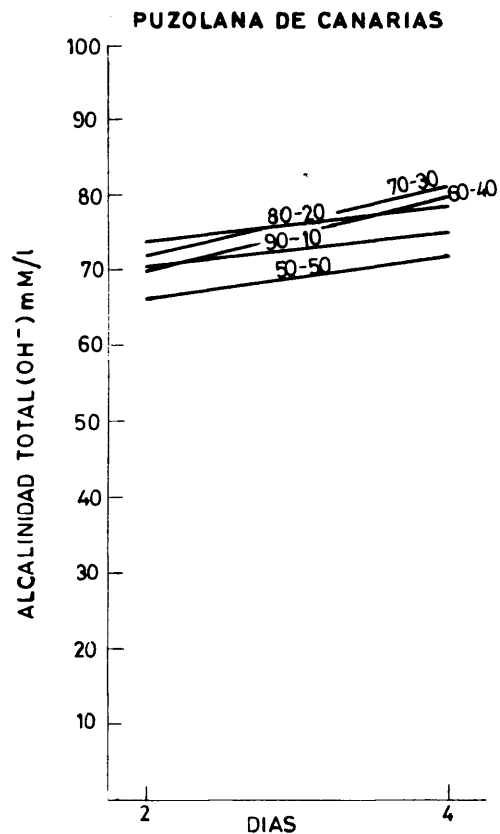
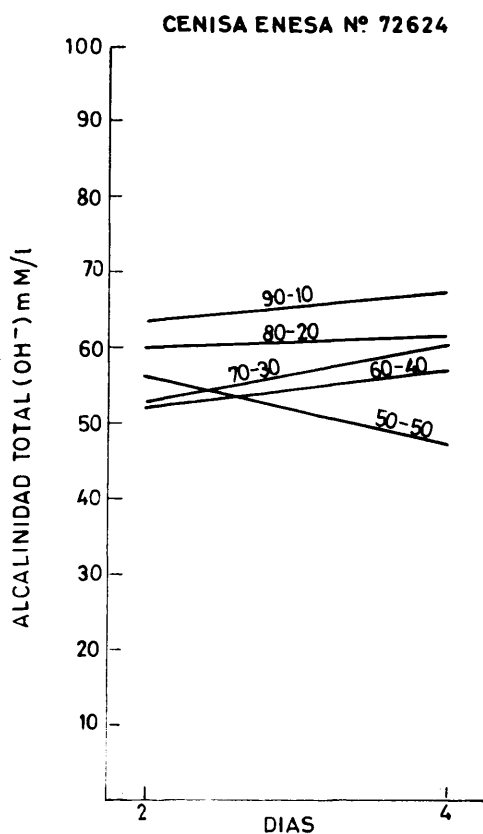
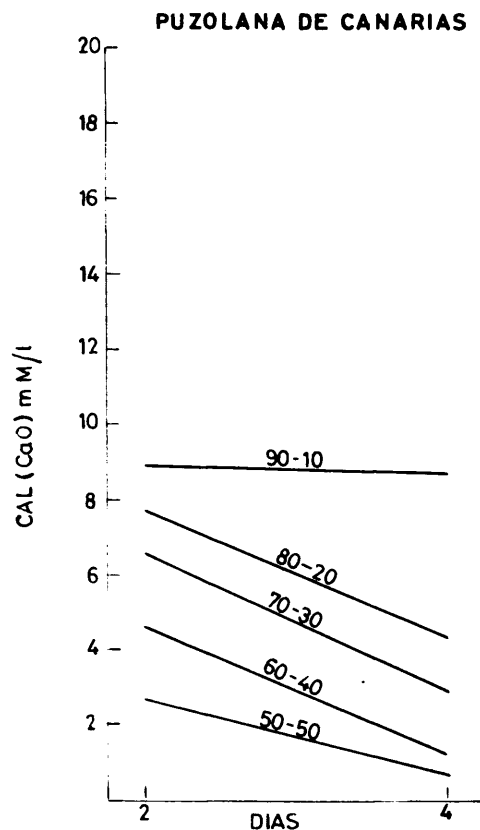
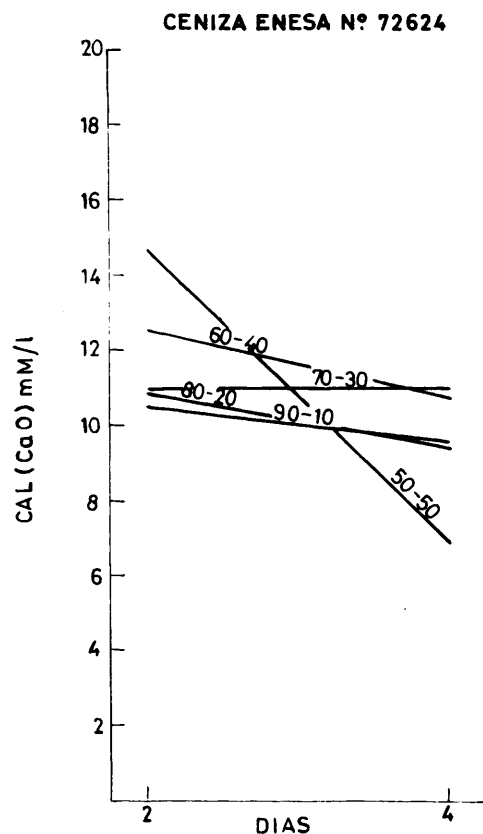


FIG. 63 BIS



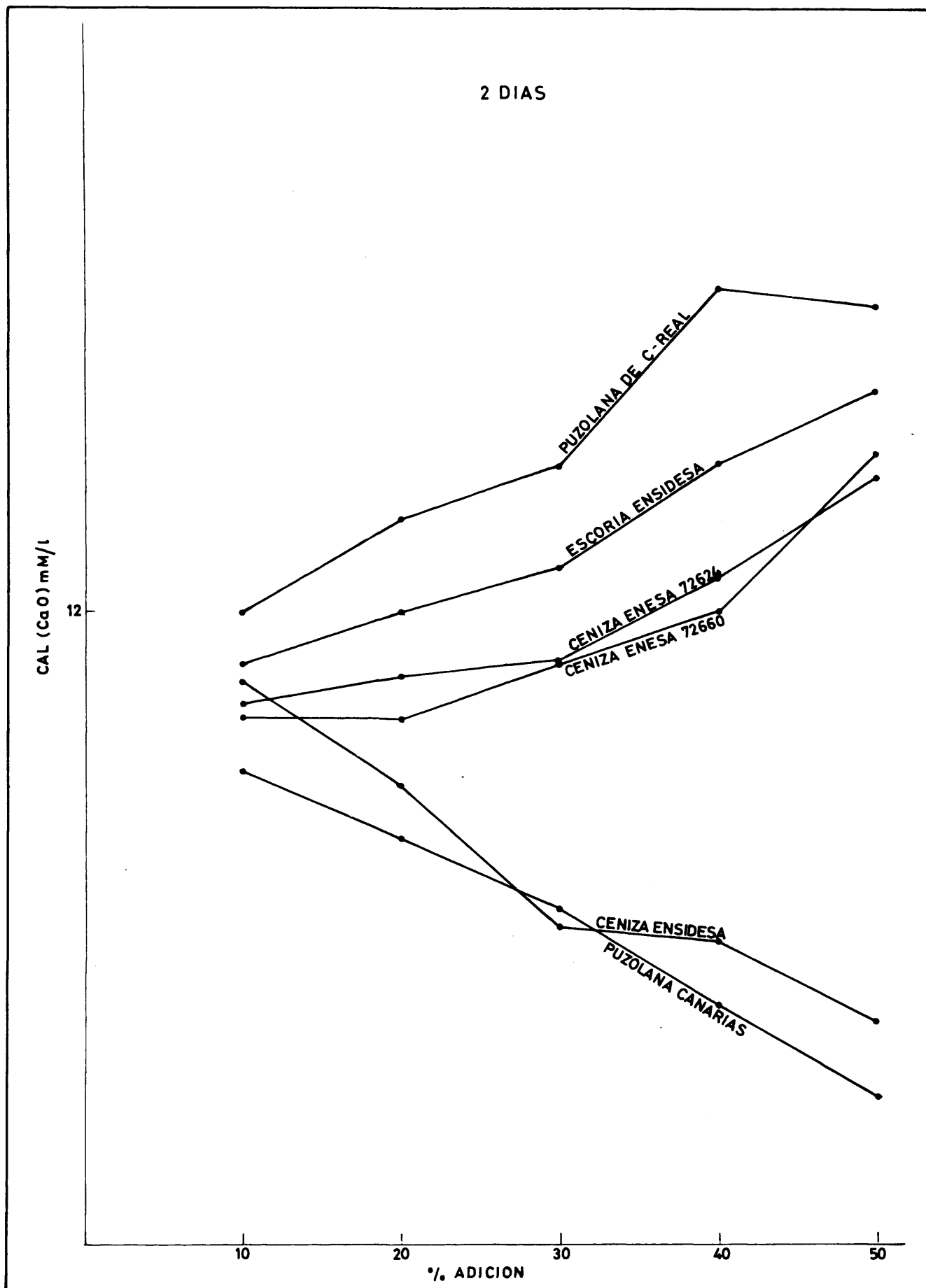


FIG. 64 BIS



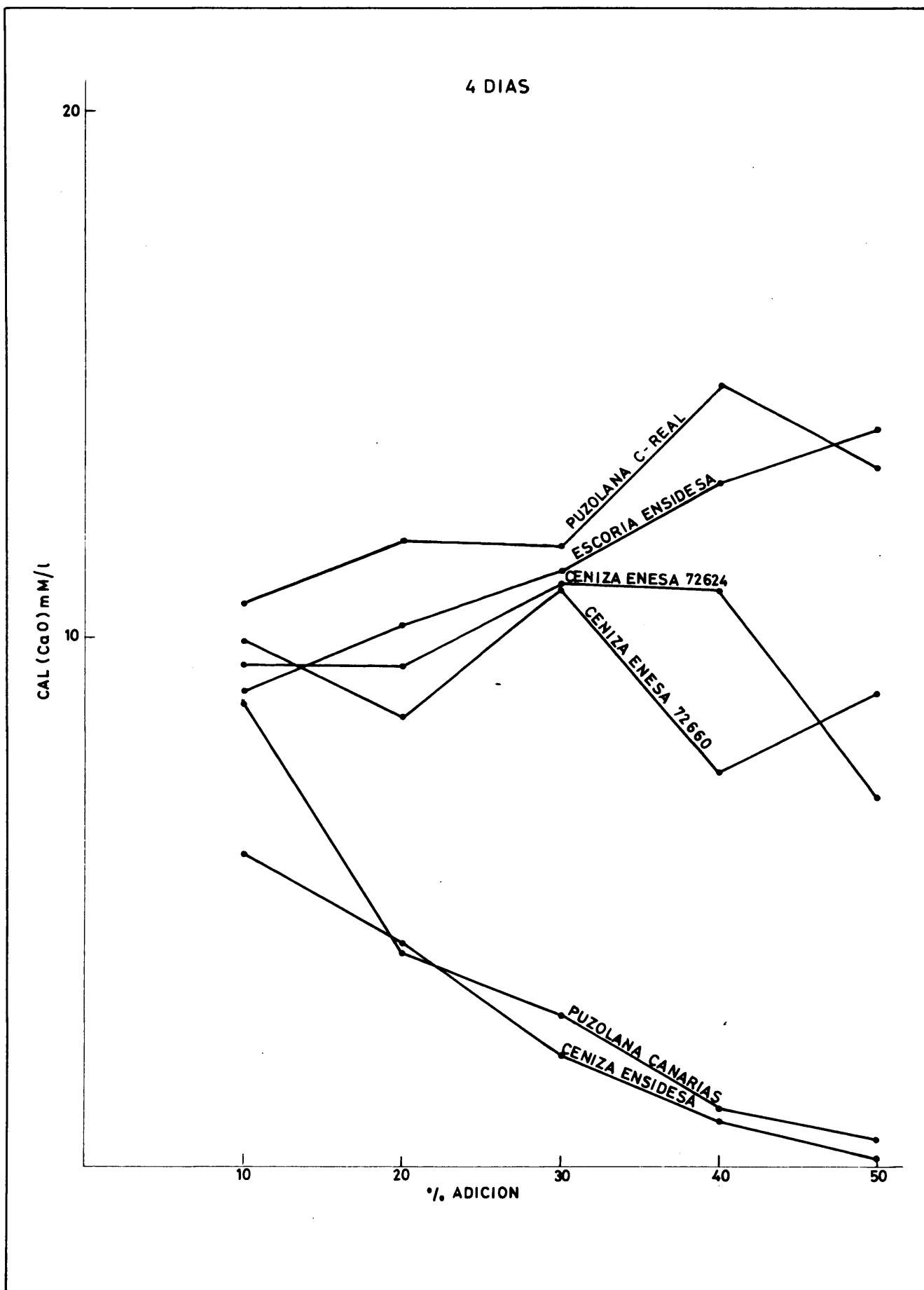


FIG. 65 BIS





## Estudio comparativo de los resultados

Al estudiar los gráficos de las distintas adiciones en la figura nº 60 se aprecia como fenómeno general que el hidróxido cálcico en solución disminuye en función del tiempo, por otra parte, si se observa que la concentración del hidróxido cálcico en función de la proporción de adición en los distintos gráficos de las fig. 39 a 59, se aprecián tres comportamientos diferentes. En unos casos, la concentración de H.C. en solución crece al aumentar la proporción de adición, tal ocurre con la escoria de Ensidesa. En otros, por el contrario la concentración de H.C. disminuye al aumentar la proporción de adición; tal ocurre en la puzolana de Canarias y con la ceniza de ENSIDESA y finalmente, en un tercer tipo de curvas en que, inicialmente, se incrementa la concentración de H.C. en solución al aumentar la proporción de adición para pasar por un máximo y luego disminuir, tal como ocurre en la puzolana de Ciudad Real y las dos cenizas de ENESA. Este tipo de curva se acentúa cuando la representación se hace a edades más largas, lo cual hace suponer que tiende a transformarse en una curva como las de las cenizas de ENSIDESA y la puzolana de Ciudad Real.

### III) Influencia de la finura de molido.

Los resultados se expresan de manera análoga que en los apartados anteriores, pero reuniendo en la misma tabla los valores para las tres finuras. También se incluyen en la misma figura las curvas correspondientes a las tres finuras.

70% Cemento Rezola + 30% Puzolana C. Real

Superficie específica cm <sup>2</sup> /gr.	Edad días	Alcalinidad total OH <sup>-</sup> mM/l	Cal encon- trada	Cal teórica CaO mM/l	Resultado del ensayo
1.522	2	53,2	13,9	9,6	Negativo
	6	54,0	14,1	9,2	Negativo
	12	53,7	10,6	9,2	Negativo
	20	58,0	10,9	8,3	Negativo
	30	62,0	11,1	7,4	Negativo
3.180	2	57,7	16,2	8,4	Negativo
	6	55,5	12,1	8,9	Negativo
	12	60,3	9,6	7,7	Negativo
	20	64,6	9,1	7,0	Negativo
	30	67,0	7,9	6,7	Negativo
6.500	2	56,2	15,4	8,7	Negativo
	6	55,5	9,9	8,8	Negativo
	12	62,9	8,1	7,2	Negativo
	20	68,6	8,1	6,5	Negativo
	30	72,0	7,5	6,1	Negativo

Tabla nº 40

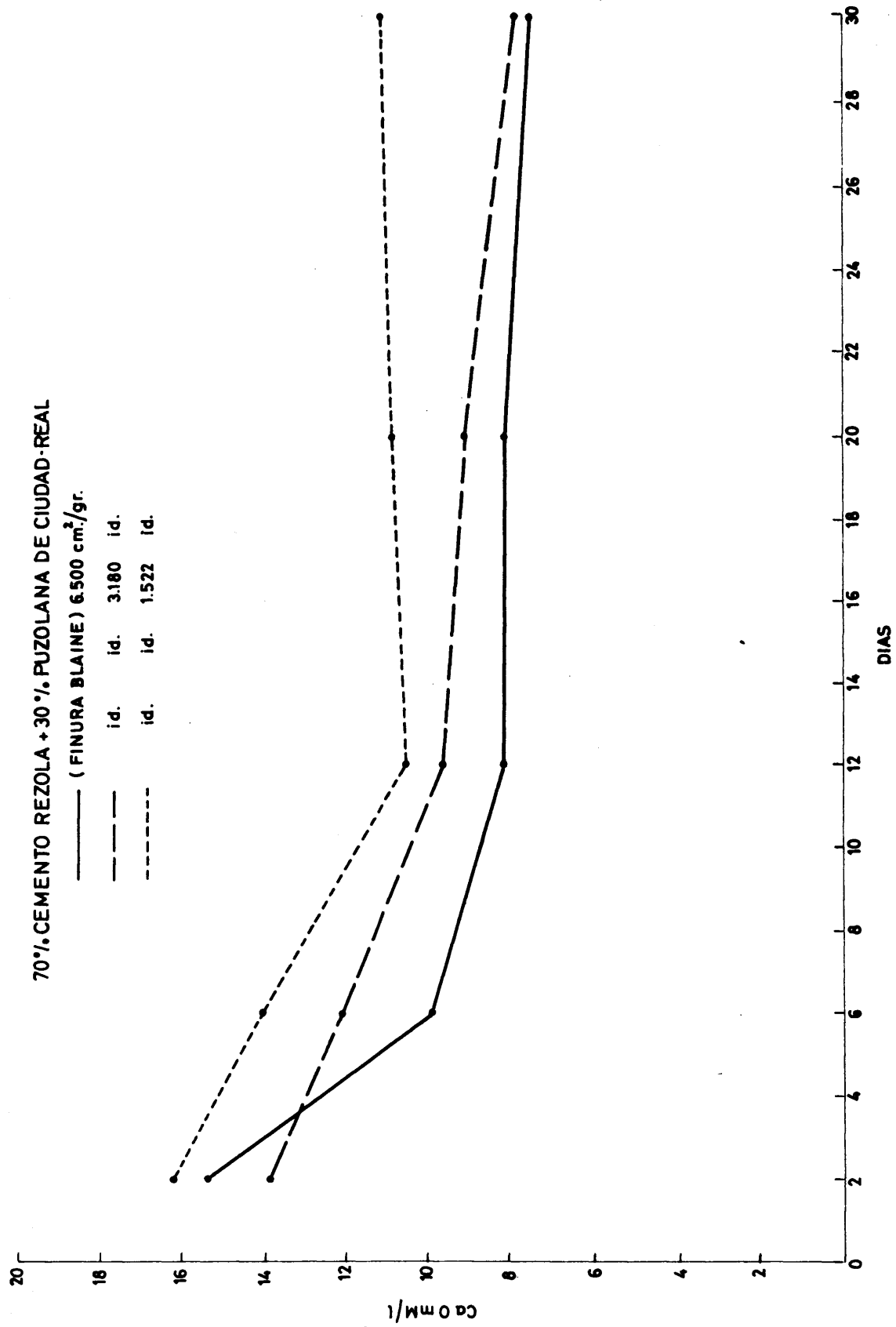


FIG. 66 BIS



70% CEMENTO REZOLA + 30% PUZOLANA DE CANARIAS

— (FINURA BLAINE) 1.700  $\text{cm}^2/\text{gr}$ .

- - - id. 6.400 id.

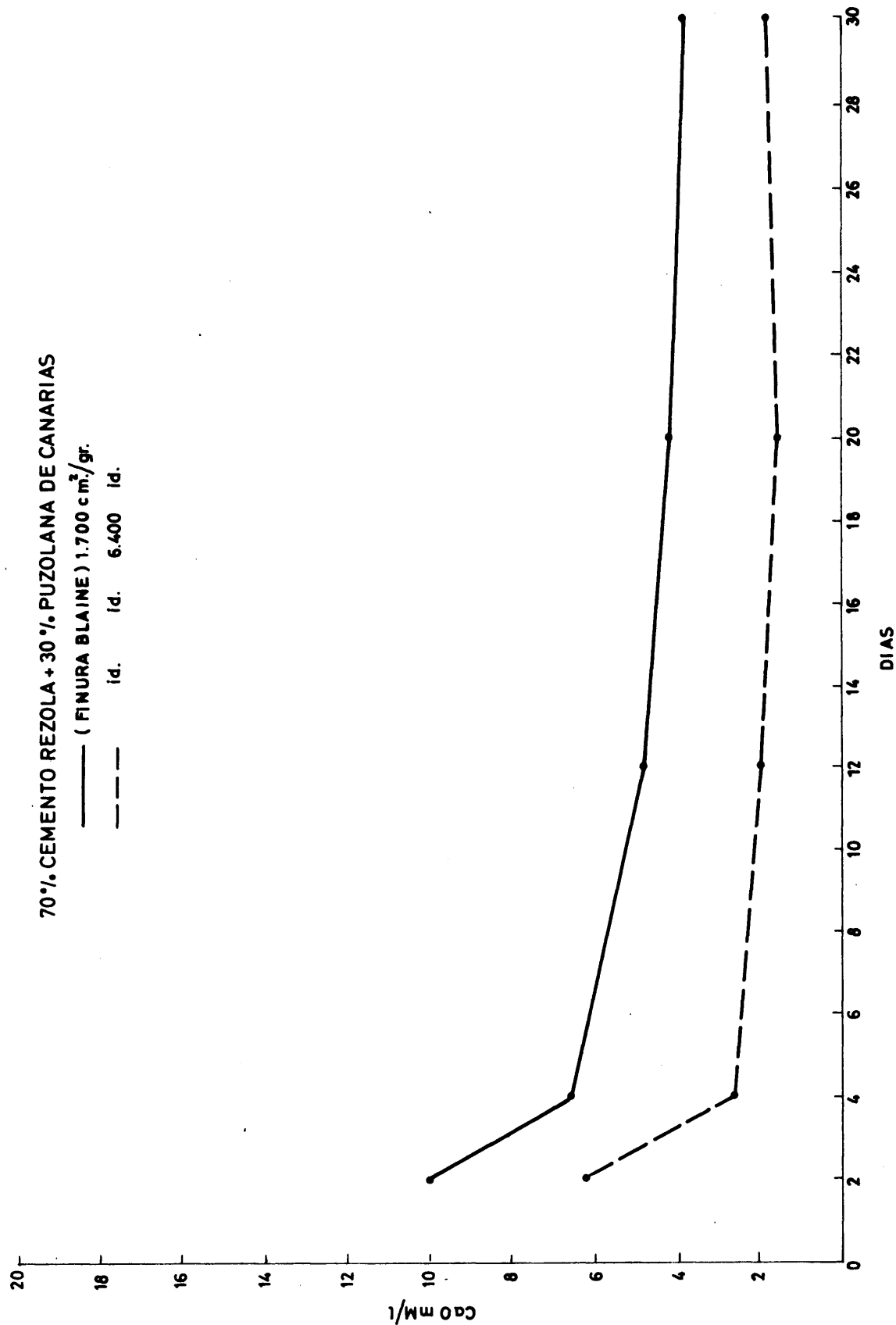


FIG. 6 BIS



70% Cemento Rezola + 30% Puzolana Canarias

Superficie especifica cm <sup>2</sup> /gr.	Edad días	Alcalinidad total OH- mM/l	Cal encon- trada CaO mM/l	Cal teórica CaO mM/l	Resultado del ensayo
1.700	2	65,5	10,0	6,9	Negativo
	6	69,0	6,2	6,4	Positivo
	12	67,0	4,9	6,6	Positivo
	20	79,0	4,3	5,4	Positivo
	30	83,6	3,9	5,0	Positivo
6.400	2	67,5	6,2	6,6	Positivo
	6	77,6	2,5	5,5	Positivo
	12	72,2	2,0	6,0	Positivo
	20	72,0	1,6	6,0	Positivo
	30	84,1	1,8	5,0	Positivo

Tabla nº 41

70% Cemento Rezola + 30% Ceniza ENESA N°72.624

Superficie específica cm <sup>2</sup> /gr.	Edad días	Alcalinidad total OH <sup>-</sup> mM/l	Cal encon- trada CaO mM/l	Cal teórica CaO mM/l	Resultado del ensayo
1,446	2	58,6	15,7	8,2	Negativo
	6	51,2	12,2	10,1	Negativo
	12	52,0	4,5	9,9	Positivo
	20	42,7	2,9	13,5	Positivo
	30	51,3	1,6	10,1	Positivo
2,950	2	60,9	16,7	7,6	Negativo
	6	50,7	6,4	10,2	Positivo
	12	49,4	1,1	10,6	Positivo
	20	49,5	0,76	10,6	Positivo
	30	50,9	1,1	10,2	Positivo
5.812	2	55,0	9,2	9,0	Negativo
	6	54,0	2,9	9,2	Positivo
	12	49,4	0,86	10,6	Positivo
	20	52,7	0,54	9,7	Positivo
	30	51,3	0,65	10,1	Positivo

Tabla nº 42



70% CEMENTO REZOLA + 30% CENIZA ENESA N° 72624

— (FINURA BLAINE) 1.446 cm<sup>2</sup>/gr.

- - - id. 2.950 id.

- - - id. 5.812 id.

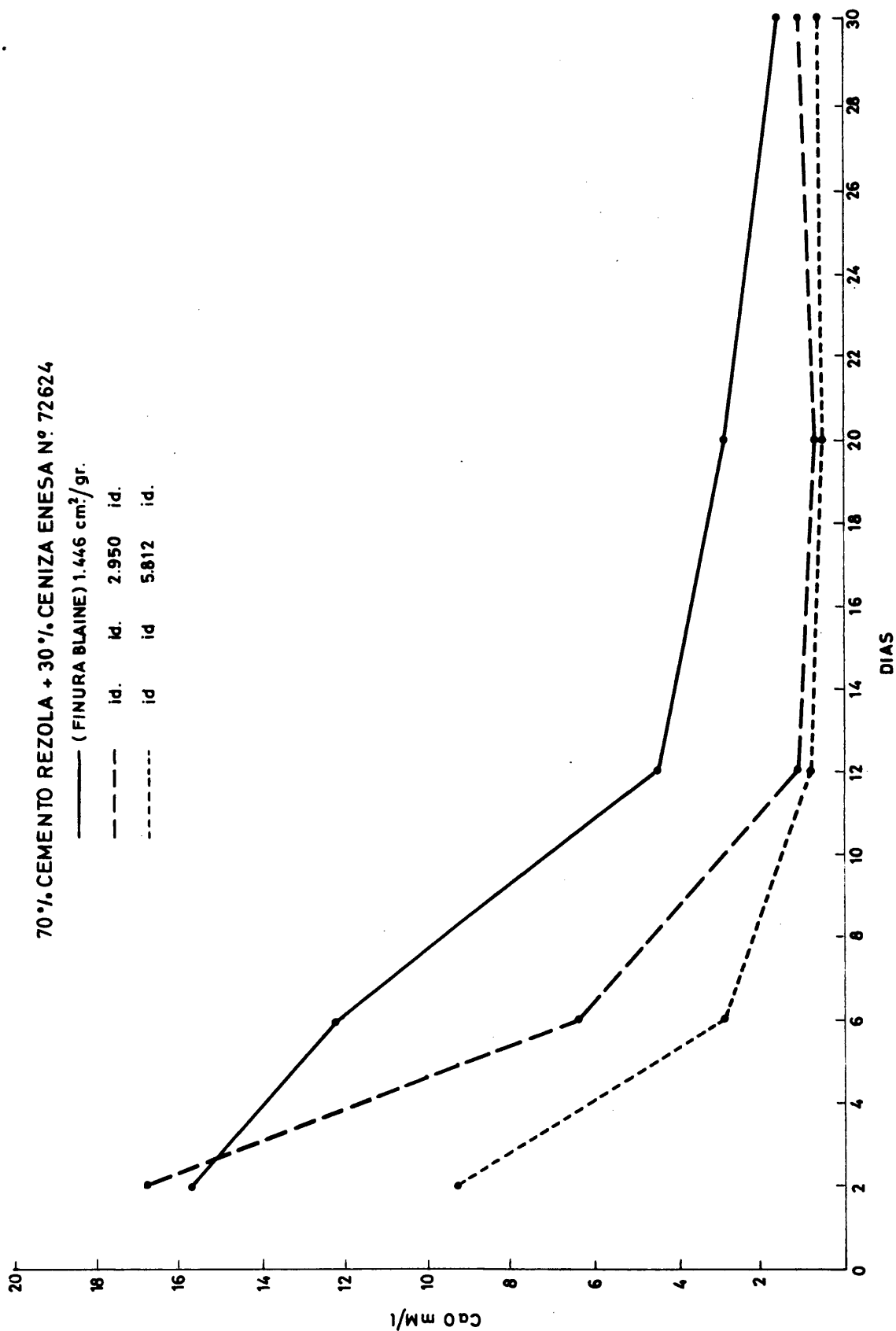
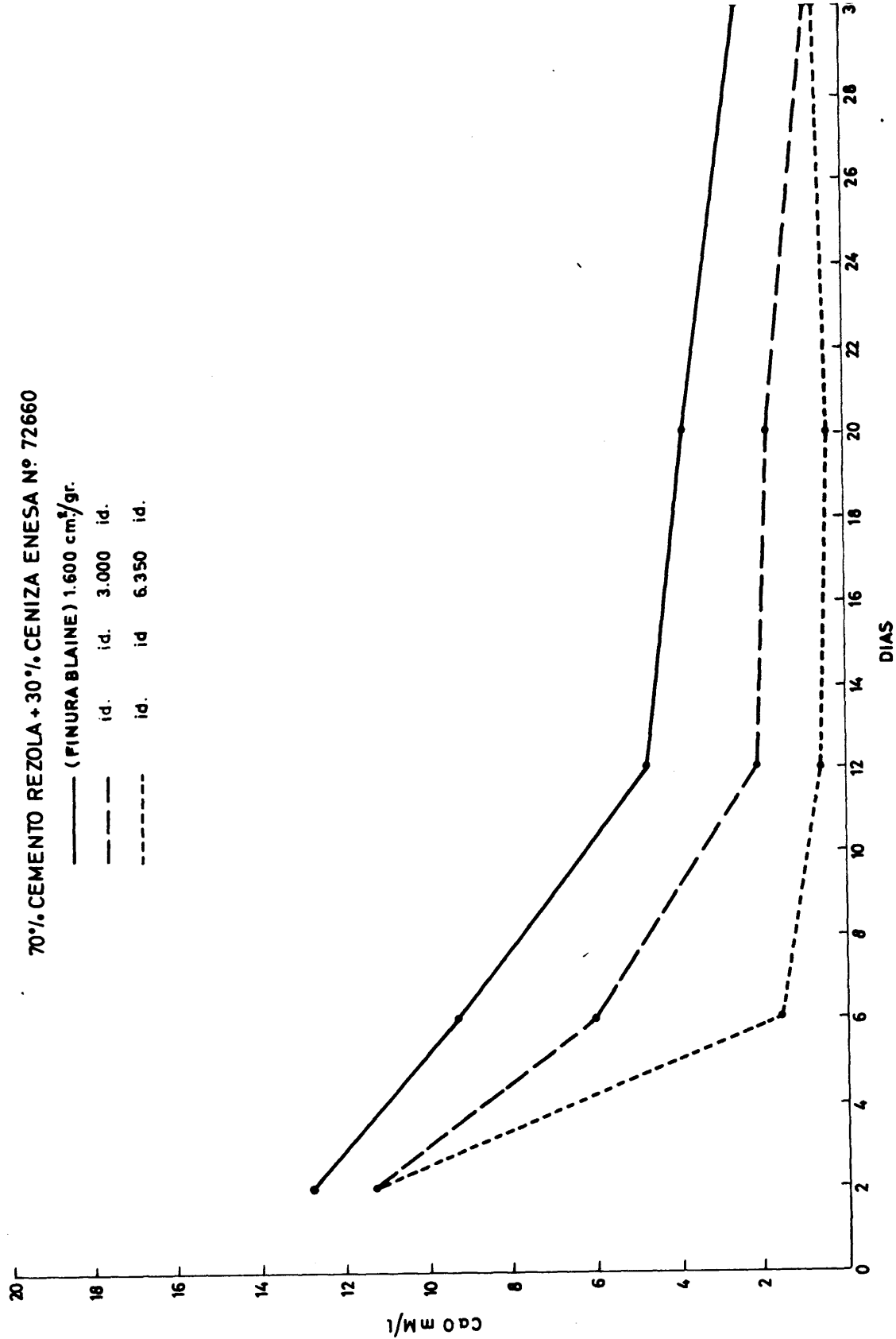


FIG. 68 BIS







70% Cemento Rezola + 30% Ceniza ENESA N°72.660

Superficie específica cm <sup>2</sup> /gr.	Edad días	Alcalinidad total OH <sup>-</sup> mM/l	Cal encon- trada CaO mM/l	Cal teórica CaO mM/l	Resultado del ensayo
1,600	2	55,0	12,7	9,0	Negativo
	6	52,6	9,2	9,7	Positivo
	12	55,1	4,8	9,0	Positivo
	20	56,2	3,9	8,7	Positivo
	30	57,5	2,4	8,4	Positivo
3.000	2	55,8	11,2	8,8	Negativo
	6	53,7	6,0	9,2	Positivo
	12	58,6	2,1	8,2	Positivo
	20	59,7	1,8	7,9	Positivo
	30	60,2	0,86	7,7	Positivo
6,350	2	54,4	11,3	9,1	Negativo
	6	51,2	1,6	10,1	Positivo
	12	48,5	0,59	11,0	Positivo
	20	45,4	0,38	12,1	Positivo
	30	44,7	0,76	12,5	Positivo

Tabla n° 43.

70% Cemento Rezola + 30% Escoria ENSIDESA

Superficie específica cm <sup>2</sup> /gr.	Edad días	Alcalinidad total OH <sup>-</sup> mM/l	Cal encon- trada CaO mM/l	Cal teórica CaO mM/l	Resultado del ensayo
1.954	2	61,9	15,9	7,4	Negativo
	6	57,8	12,5	8,4	Negativo
	12	57,2	10,7	8,6	Negativo
	20	60,2	11,2	7,8	Negativo
	30	62,0	10,8	7,4	Negativo
2.730	2	61,5	15,2	7,5	Negativo
	6	57,4	12,1	8,5	Negativo
	12	56,4	10,0	8,6	Negativo
	20	58,8	10,4	8,0	Negativo
	30	62,0	10,2	7,4	Negativo
4.120	2	66,2	17,2	6,7	Negativo
	6	59,3	12,7	7,9	Negativo
	12	59,4	10,8	7,9	Negativo
	20	61,0	10,6	7,6	Negativo
	30	63,7	10,5	7,1	Negativo

Tabla nº 44

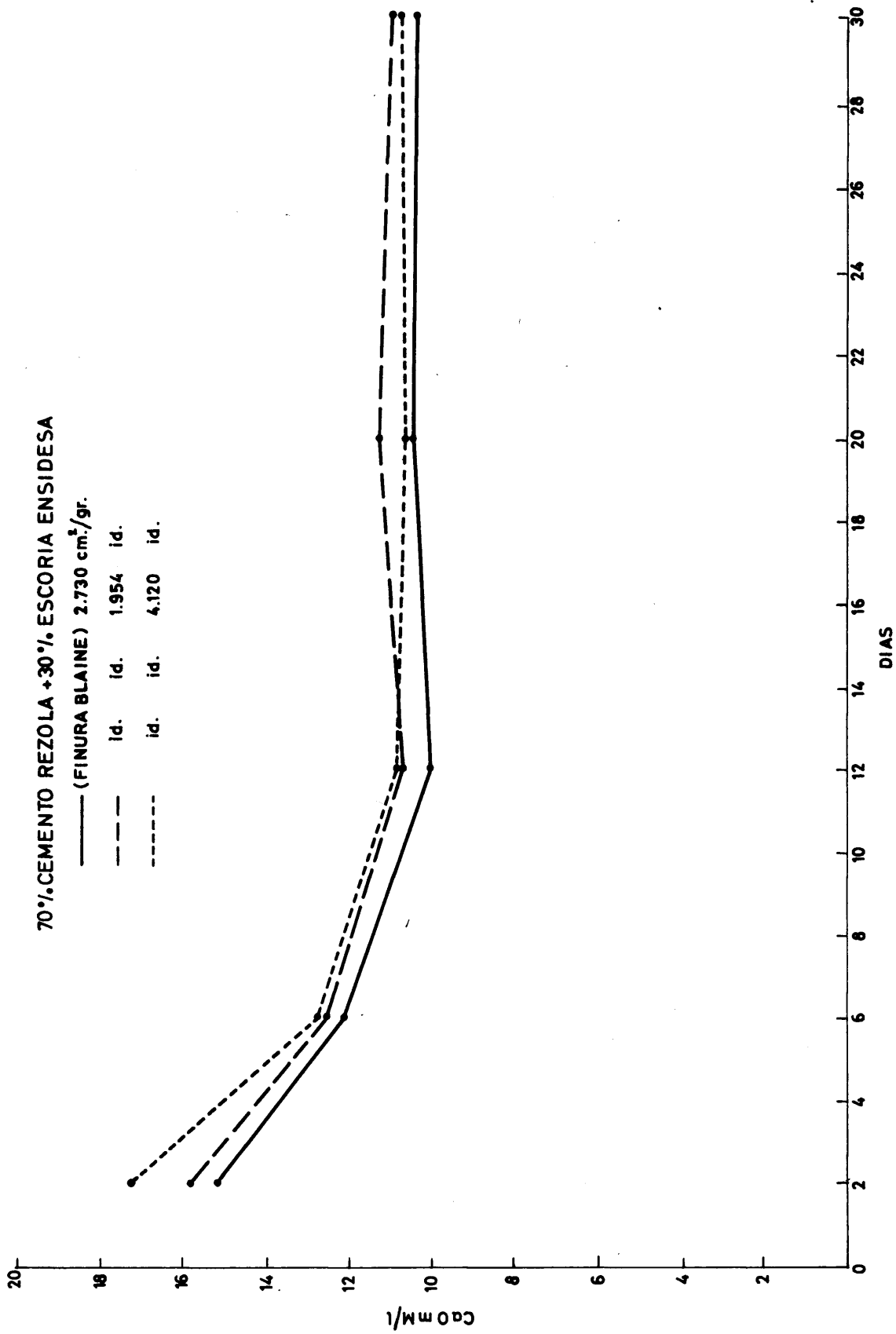


FIG 7 BIS





## Estudio comparativo de los resultados

Los resultados obtenidos muestran la importancia que tiene la finura en el comportamiento puzolánico. La velocidad con que se llega a una concentración de equilibrio aumenta con la finura de molido. Del estudio de las curvas se deduce que las adiciones con caracter puzolánico son afectadas por esta variable en mayor o menor grado, según el tipo, no ocurriendo lo mismo con la escoria de ENSIDESA, que apenas modifica su curva de cal en solución al aumentar la finura. Este hecho pone de manifiesto que el mecanismo con que actúa la escoria en los procesos de hidratación de los cementos mixtos es diferente al de la puzolana.

### 5.2.4. Evolución del hidróxido cálcico libre.

Se ha utilizado el cemento procedente de la fábrica Rezola y sus mezclas con las adiciones de distintas proporciones. Se ha estudiado también la influencia de la finura en la proporción 70/30. A tal fin, el cemento Rezola se ha mezclado con las adiciones molidas a tres finuras diferentes, con excepción de la puzolana de Canarias y de la ceniza de ENSIDESA, cuyo estudio se ha limitado a dos finuras para la primera y a una sola para la segunda. Los resultados obtenidos se recogen en las figuras siguientes:

En el apéndice nº 7.2.5. se detalla a modo de ejemplo

el cálculo de un punto de una de las curvas.

#### I) Influencia de la proporción de adición.

Se estudia fundamentalmente la curva correspondiente a una pasta de cemento puro y luego las obtenidas para las mezclas de las distintas adiciones variando la proporción. Los valores de H.C. libre, tanto para el cemento puro como para los cementos mixtos se han expresado en grs. CaO/grs. de cemento sin adición.

##### Cemento Rezola. Fig. nº 61

De los datos analíticos y su representación gráfica se deduce que la variación en el contenido de hidróxido cálcico libre en la pasta hidratada es como sigue:

Aumento rápido hasta los diez días. Estabilización del mismo hasta los 29 días. Ligera disminución entre los 29 y los 36 días y, finalmente, desde los 36 a los tres meses en que se tienen datos analíticos, ligero aumento progresivo del valor del hidróxido cálcico libre.

##### Cemento Rezola - Puzolana Ciudad Real Fig. nº 62

En todas las mezclas estudiadas, el H.C. libre aumenta rápidamente hasta los cinco días. El valor medio del H.C. libre es, en esta fecha para las mezclas de proporción de puzolana inferior a la 70/30, similar al del cemento puro y superior al de éste para las mezclas 60/40 y 50/50, sobre todo el correspondiente a este último. A partir de

CEMENTO REZOLA

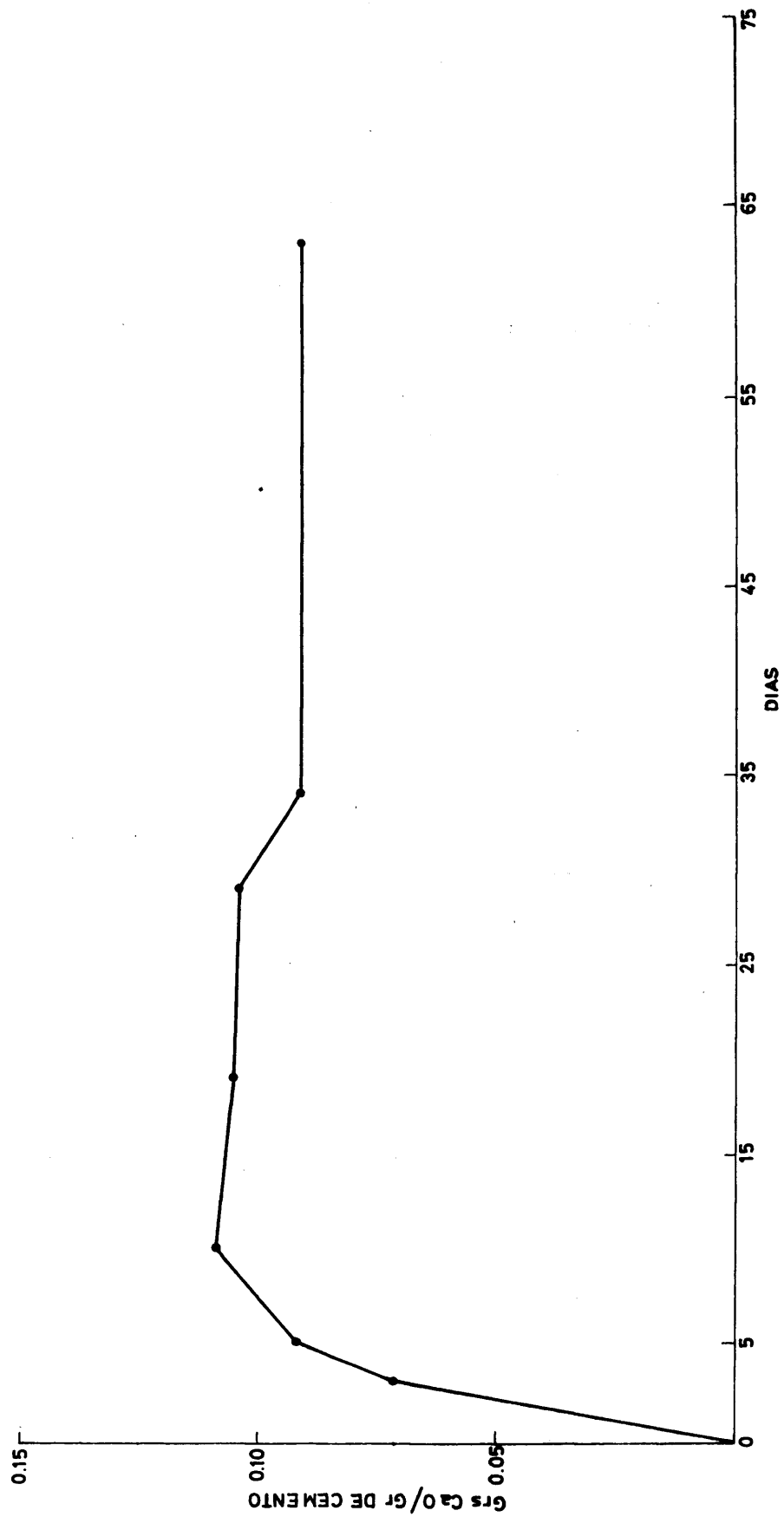


FIG. 61



# CEMENTO REZOLA + PUZOLANA CIUDAD REAL

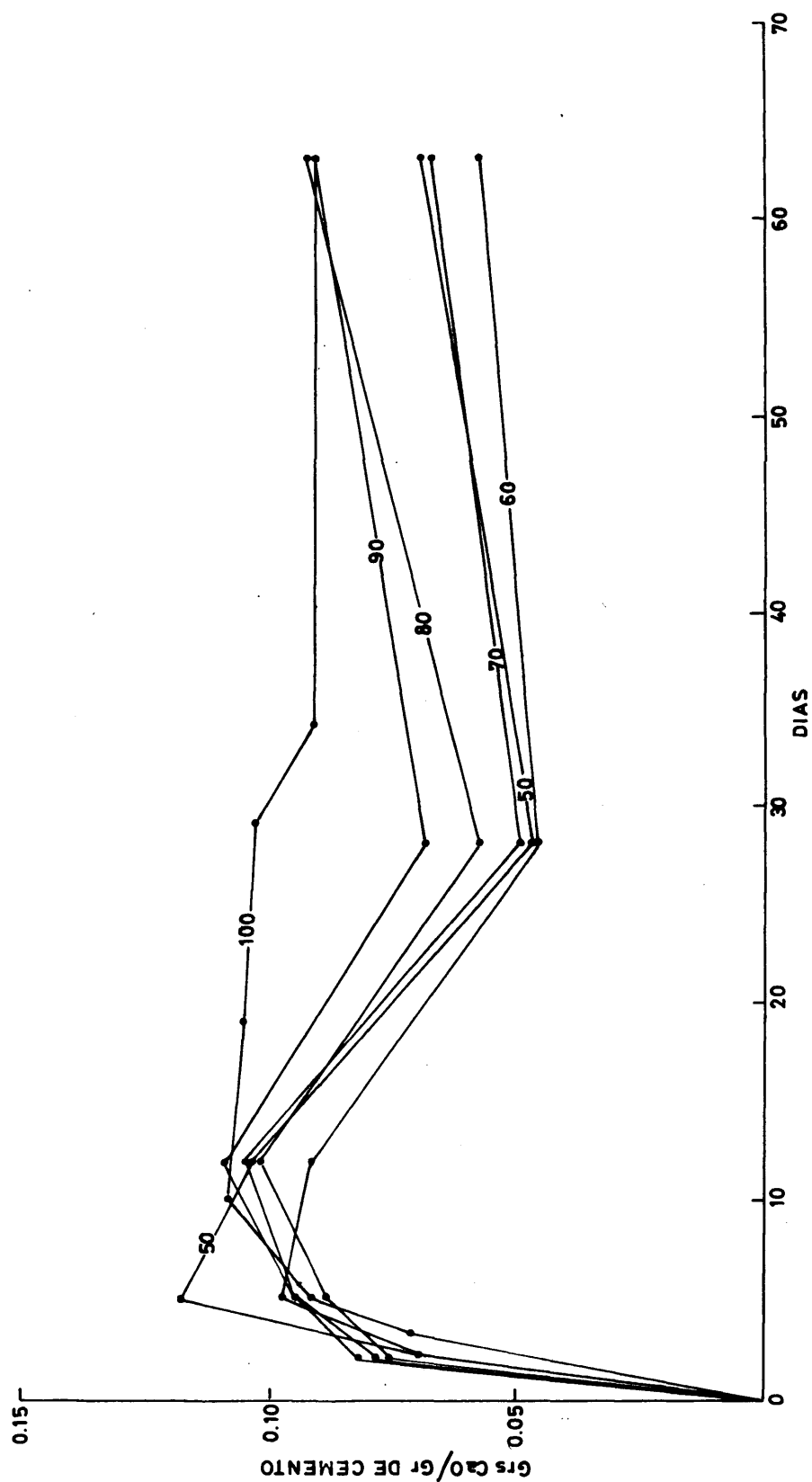


FIG. 62



# CEMENTO REZOLA + PUZOLANA CANARIA

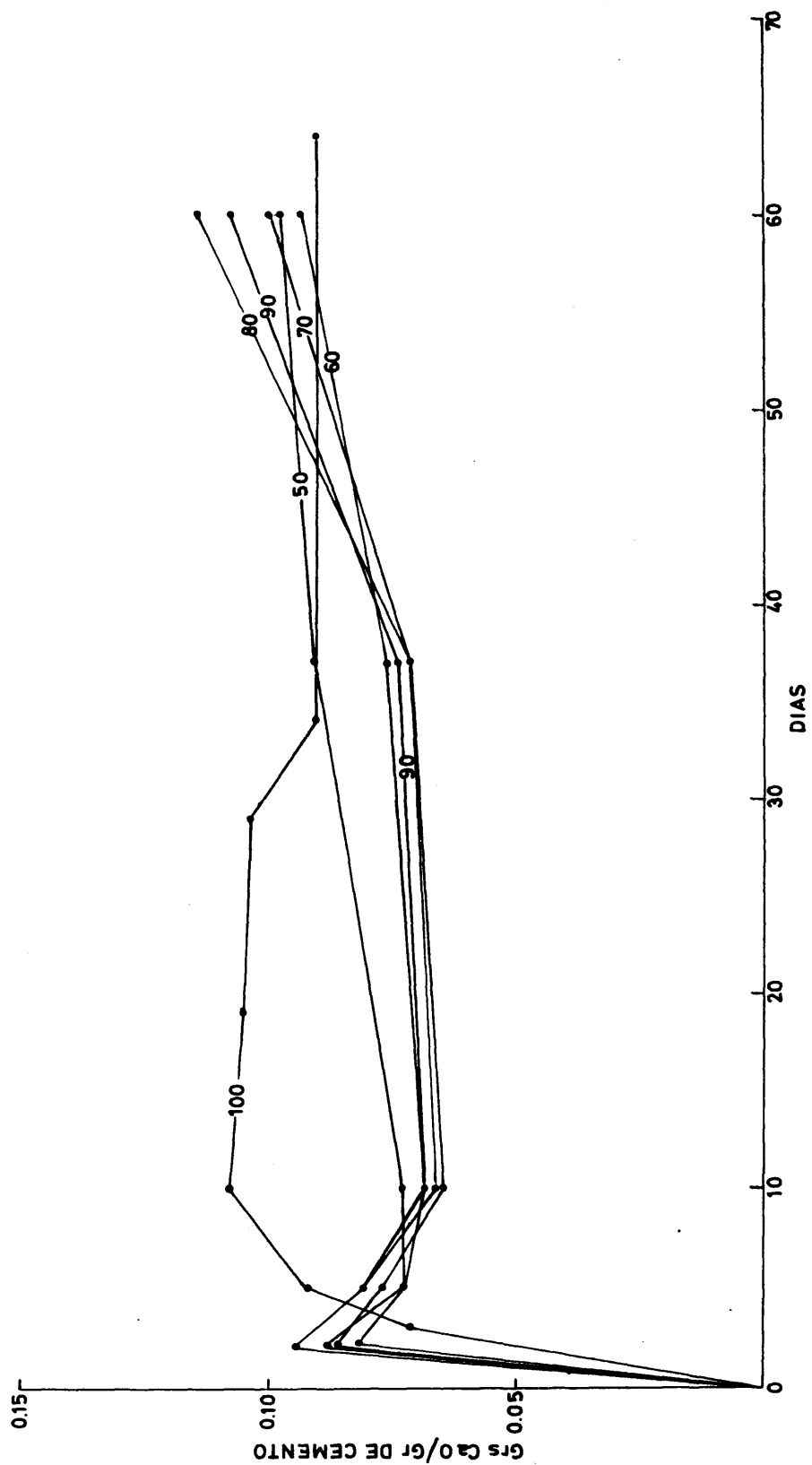


FIG. 63





esta edad se inicia una disminución sensible en el contenido de H.C li  
bre en estas dos últimas mezclas. A partir de los 12 días, la disminución  
se produce en las restantes y continúa en todas ellas hasta los 28 días  
que alcanzan un valor mínimo para todas, que es del orden de la mitad  
del correspondiente al cemento puro a ésta misma edad. A partir de és  
ta edad, empieza otra vez a aumentar la cal tanto más rápidamente cu  
to menor es la proporción de adición, igualándose al contenido del ce-  
mento puro. el de las mezclas 80/20 y 90/10 permaneciendo el de las  
demás, por debajo. Es interesante observar el cruce de las curvas en  
el primero y último tramo de éstas.

Cemento Rezola • Puzolana de Canarias. Fig. nº 63

El aumento de H. C. libre en las primeras edades,  
para todas las mezclas estudiadas, es sensiblemente más rápido y de  
mayor valor absoluto que el que muestra el cemento puro. A los 3 días  
de edad alcanza su valor máximo, similar en todas ellas y a partir de  
ese momento, se inicia una rápida disminución de forma tal que, a los 5  
días, aproximadamente, todas las mezclas presentan un contenido de  
H. C. libre inferior al de la pasta pura. Tal descenso continúa hasta la  
edad de 12 días, en que, con excepción de la 50/50, en la que se inicia  
un aumento del H. C. libre, para el resto de las mezclas queda prácti-  
camente estabilizado con una cuantía aproximadamente de los  $\frac{2}{3}$  de la  
que presenta la pasta pura. A los 33 días de hidratación, el H. C. libre

que presenta la mezcla 50/50, es similar a la de la pasta pura. Para las otras mezclas, se inicia un aumento en el contenido del H.C. libre de forma tal que, a los 60 días, el valor para todas las mezclas es superior al que presenta la pasta pura. A los tres meses de edad los valores del H.C. libre encontrado ponen de manifiesto que, para las mezclas 90/10 y 80/20, son similares a los del cemento puro, mientras que para las restantes mezclas son sensiblemente menores, unos  $\frac{2}{3}$  del correspondiente al cemento puro.

Cemento Rezola - Ceniza ENESA. Fig. 64

La liberación de H.C. para todas las mezclas, en las primeras edades, es más rápida y de mayor cuantía que la que presenta la pasta pura. De todas ellas, la mezcla 50/50 a los siete días de hidratación es la que libera una mayor cantidad de H.C. A partir de esa fecha se observa un rápido descenso en el H.C. libre, hecho que se pone más claramente de manifiesto en las mezclas 50/50, 60/40, 70/30 y 80/20. Este proceso continúa hasta los 12 días, en que de nuevo se aprecia liberación de H.C. en todas las mezclas, alcanzando valores superiores a los de la pasta pura, a partir de los 25 días para las mezclas 90/10 y 80/20, y de los 30 días para las mezclas restantes. A los tres meses, los valores de H.C. libre para las mezclas 90/10 y 80/20 son similares a los del cemento puro y los de las mezclas 70/30, 60/40 y 50/50 son los  $\frac{2}{3}$  de los que a esa edad presenta la pasta pura.

CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72624

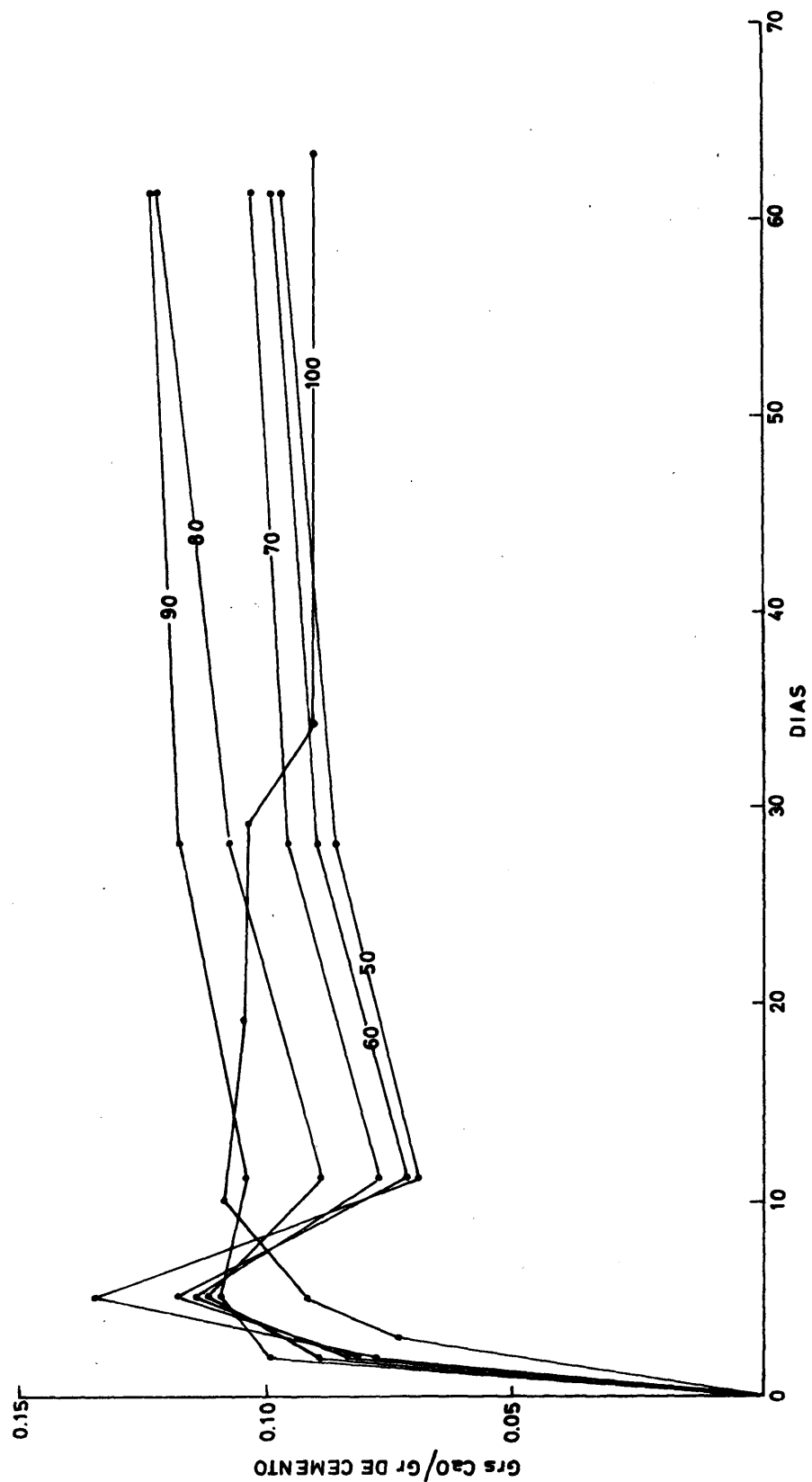


FIG. 64



CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72660

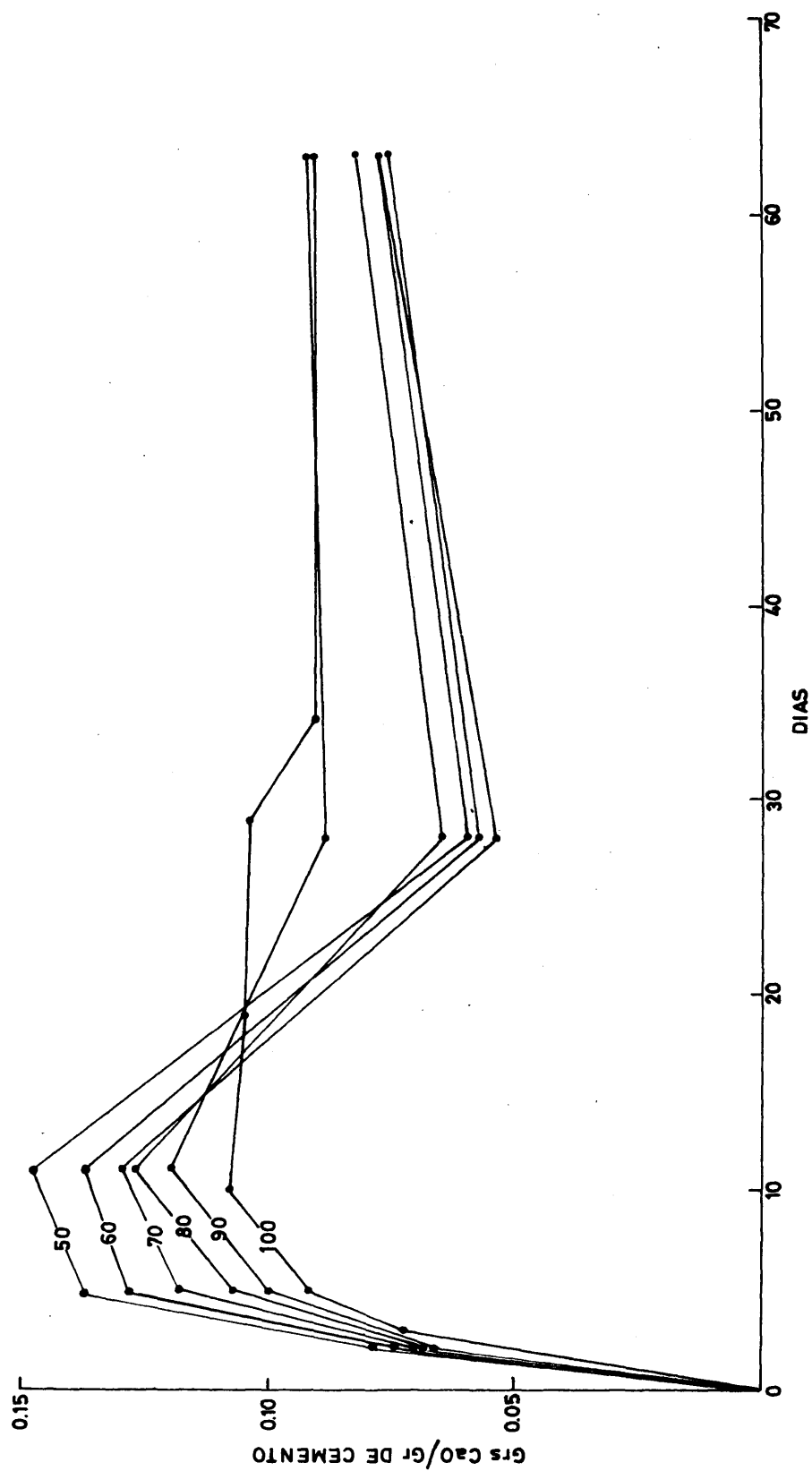


FIG. 65



Cemento Rezola - Ceniza ENESA 72660. Fig. 65.

La evolución de H.C. libre en estas mezclas, es análoga a la de las mezclas con ceniza ENESA 72624, aún cuando existe un escalonamiento más marcado, función de la proporción de ceniza en la mezcla.

En las primeras edades, la liberación de H.C. es más rápida y de mayor cuantía que la que presenta la pasta pura. La cantidad de H.C. libre es tanto mayor cuanto mayor es la proporción de ceniza. A los cinco días de edad disminuye la velocidad en la liberación de H.C. que alcanza su valor máximo a los 12 días. A partir de esa fecha se inicia un rápido descenso en la cantidad de H.C. libre de forma tal que, a los 20 días de hidratación todas las mezclas presentan menos H.C. que la pasta pura. El mínimo en el contenido de H.C. se alcanza a la edad de 28 días. A partir de ese momento se inicia una gradual liberación de H.C. que determina el que la mezcla 90/10 sobrepase el valor correspondiente que presenta la pasta pura, a la edad de 40 días después de la hidratación, manteniéndose prácticamente similar al de aquélla hasta la edad de 60 días.

El crecimiento en el contenido de H.C. libre de las otras mezclas es paulatino y en ningún caso supera al de la pasta pura.

A los 130 días de hidratación, todas las mezclas, incluso la 90/10 presenta un contenido de H.C. libre inferior al de la pasta pura.

Cemento Rezola - Ceniza ENSIDESA. Fig. 66.

La liberación de H. C. en todas las mezclas, en las primeras edades, es de cuantía similar y muy superior a la de la pasta pura. El máximo lo alcanza a la edad de 7 días. A partir de esta edad se inicia, en todas las proporciones estudiadas, un descenso rápido en el H. C. libre que, a partir de los 10 días ya es inferior al que presenta la pasta pura. La disminución en el contenido de H. C. es función de la proporción de la adición.

A los 60 días de edad, continúa la disminución paulatina del H. C. liberado que, para todas las mezclas, puede evaluarse en la mitad del que presenta la pasta pura. A los 128 días de hidratación, la cantidad de H. C. libre que presentan las distintas mezclas referidas a la del cemento puro puede evaluarse de la siguiente forma:

90/10 Ligeramente superior al cemento puro.

30/20 Ligeramente inferior al cemento puro.

70/30  $\frac{4}{5}$  pasta de la del cemento puro.

60/40  $\frac{3}{4}$  pasta de la del cemento puro.

50/50  $\frac{2}{3}$  de la del cemento puro.

Cemento Rezola - Escoria ENSIDESA. Fig. 67.

El H. C. libre en las primeras edades, es similar en la cuantía y velocidad al liberado por la pasta pura.



# CEMENTO REZOLA + CENIZA ENSIDESA

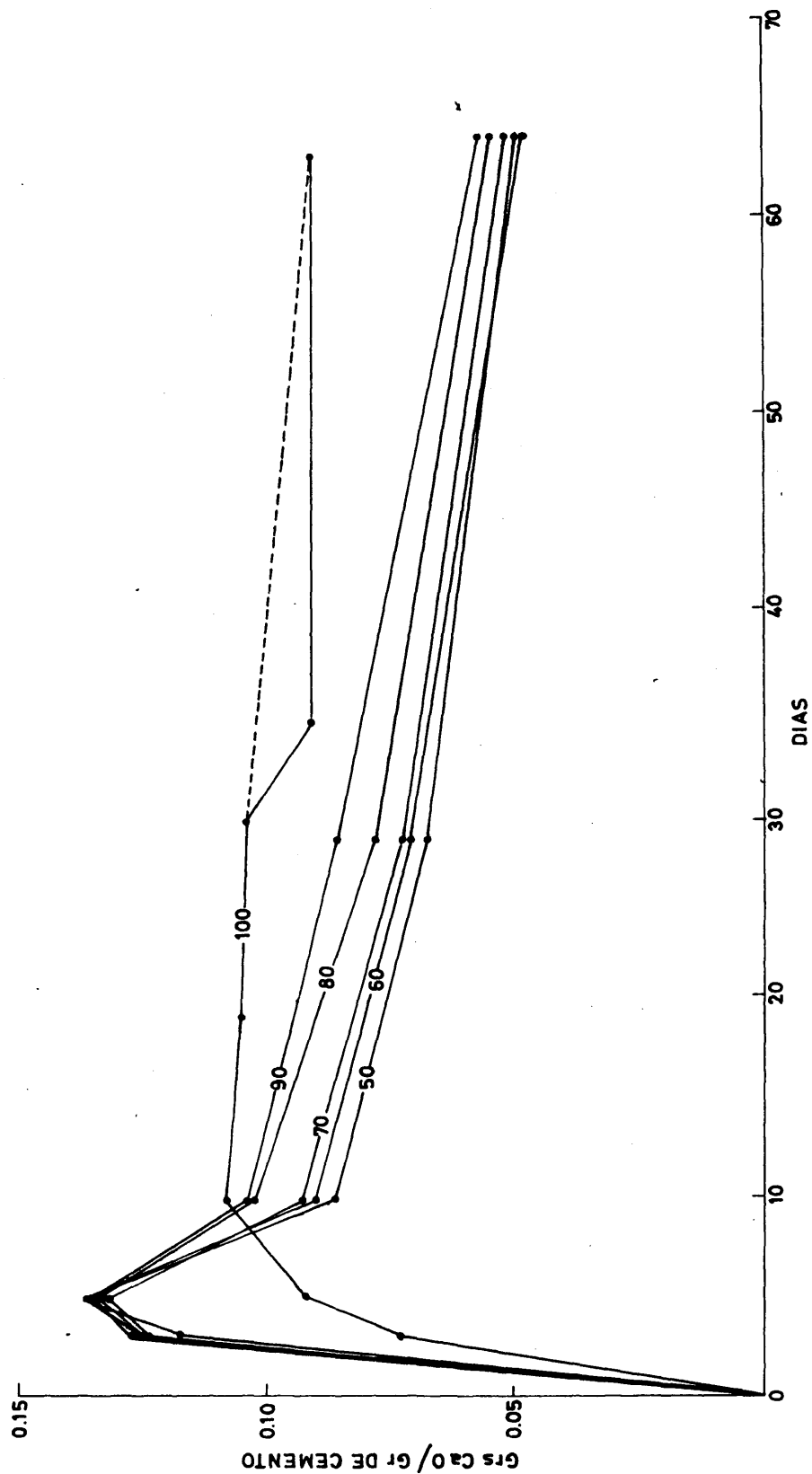


FIG. 66



CEMENTO REZOLA + ESCORIA ENSIDESA

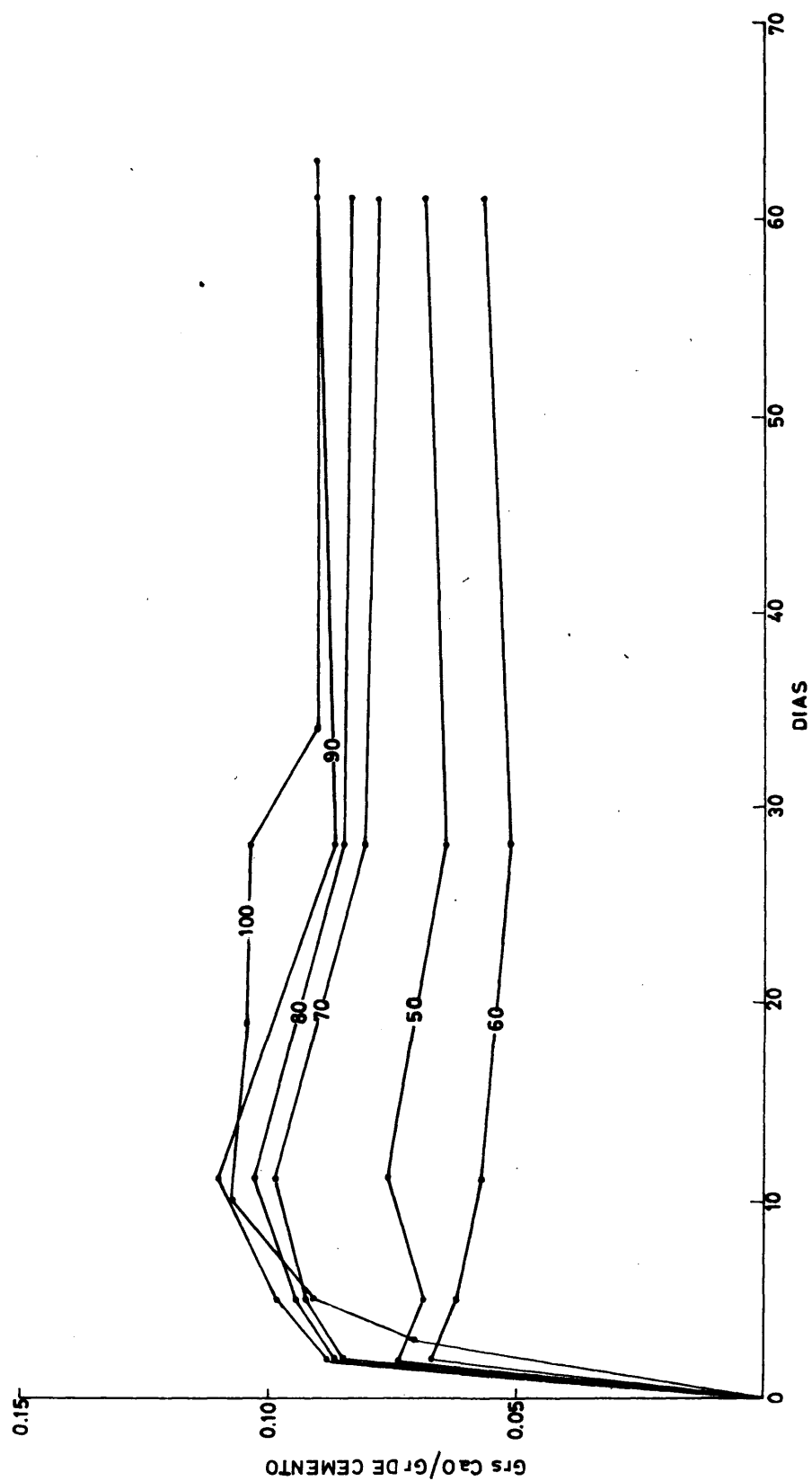


FIG. 67



Las mezclas 50/50 y 60/40, alcanzan su máximo a los dos días. De los dos a los cuatro días disminuye ligeramente el contenido de H.C. libre, manteniéndose a partir de esa fecha practicamente constante e inferior al de la pasta pura.

En el caso de las mezclas 70/30, 80/20 y 90/10, aún cuando a partir de los dos días disminuye la velocidad de liberación de H.C., éste alcanza su máximo a los 12 días de hidratación, siendo la cantidad liberada ligeramente inferior a la de la pasta pura, para las proporciones 70/30 y 80/20, y ligeramente superior para la 90/10. A partir de esa fecha, la disminución en el contenido de H.C. libre se pone de manifiesto en las tres mezclas, manteniéndose los valores muy similares a los de la pasta pura, circunstancia que tambien se da a los 130 días de edad.

#### Estudio comparativo de los resultados.

Del estudio de todas las representaciones gráficas, se deducen las siguientes consecuencias:

- 1º La presencia de la adición determina que el contenido de H.C. libre aumente en los primeros días en las pastas hidratadas.
- 2º El tramo siguiente de las curvas, común para todas las adiciones, muestra una disminución del H.C. libre que alcanza valores inferiores a los del cemento puro.
- 3º Empiezan a crecer los valores de H.C. a partir de un mínimo. Es

te tramo también es común para todas las curvas, pero se presenta a diferente edad con las distintas adiciones y, en algunos casos, los valores del H.C. libre son superiores a los de la pasta pura.

CEMENTO REZOLA + PUZOLANA DE LA Sdad. Esp. DE PUZOLANAS ( Relación 70/30 )

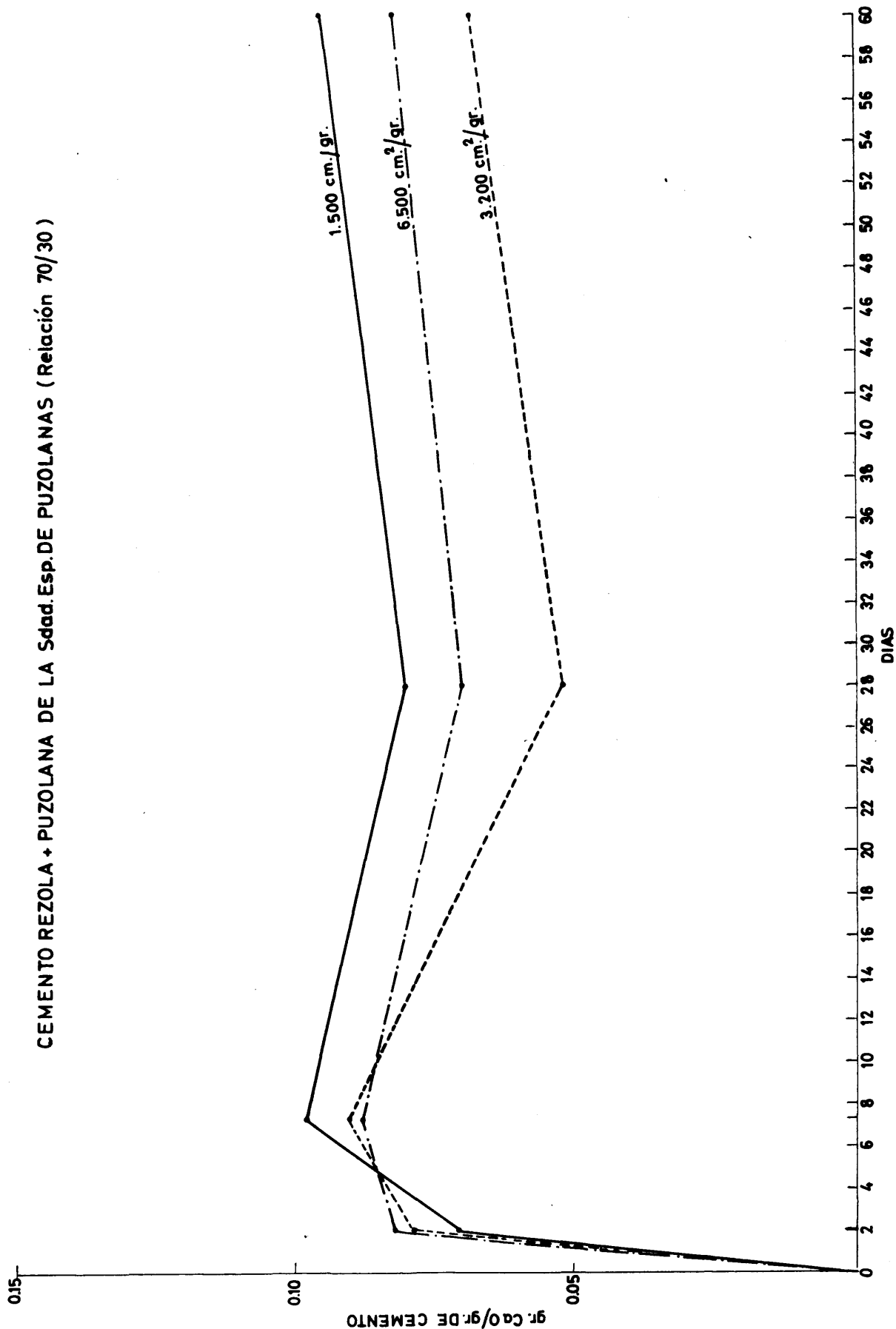


FIG. 68





# CEMENTO REZOLA + PUZOLANA CANARIA ( Relación 70/30 )

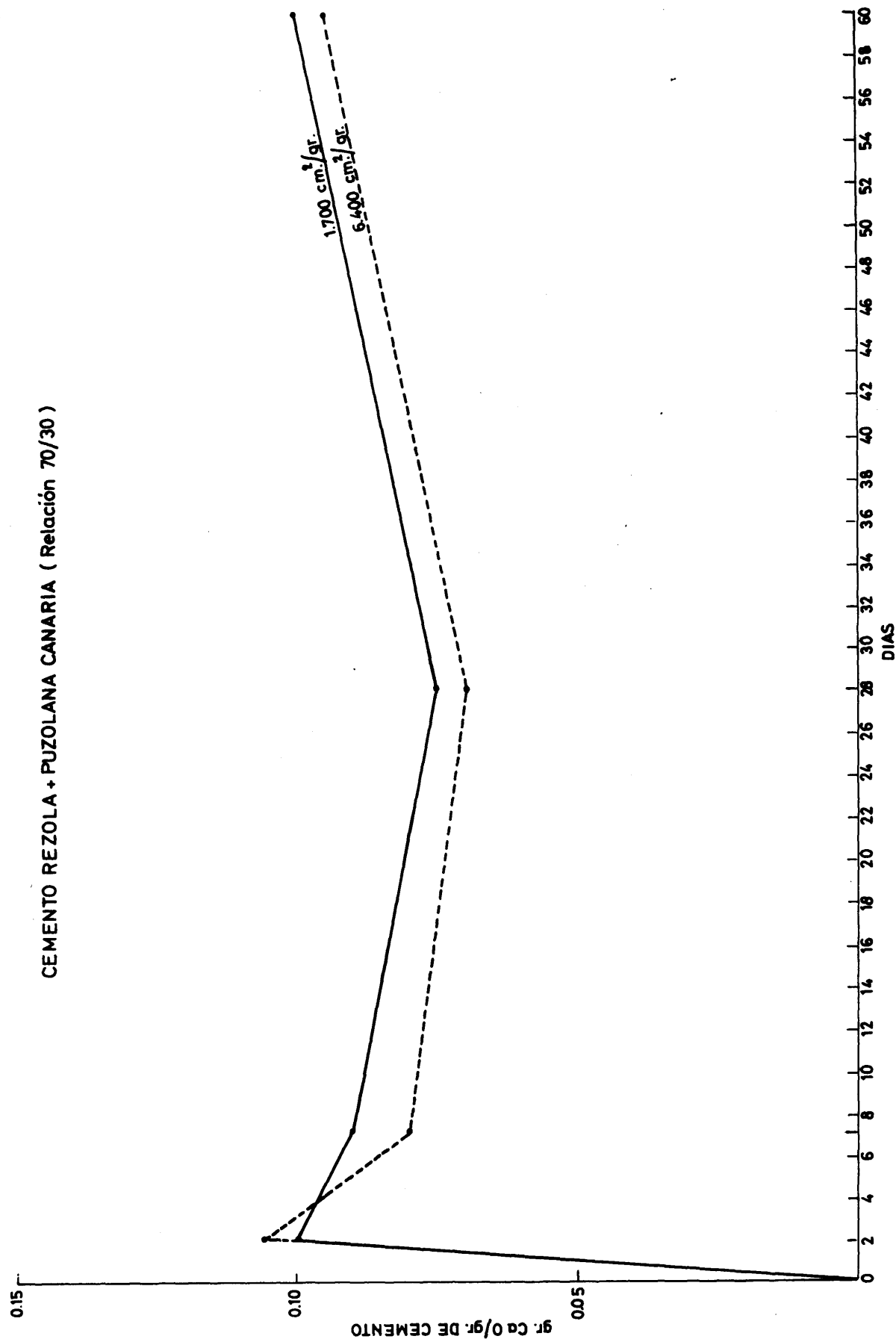


FIG. 69



CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72624 (Relación 70/30)

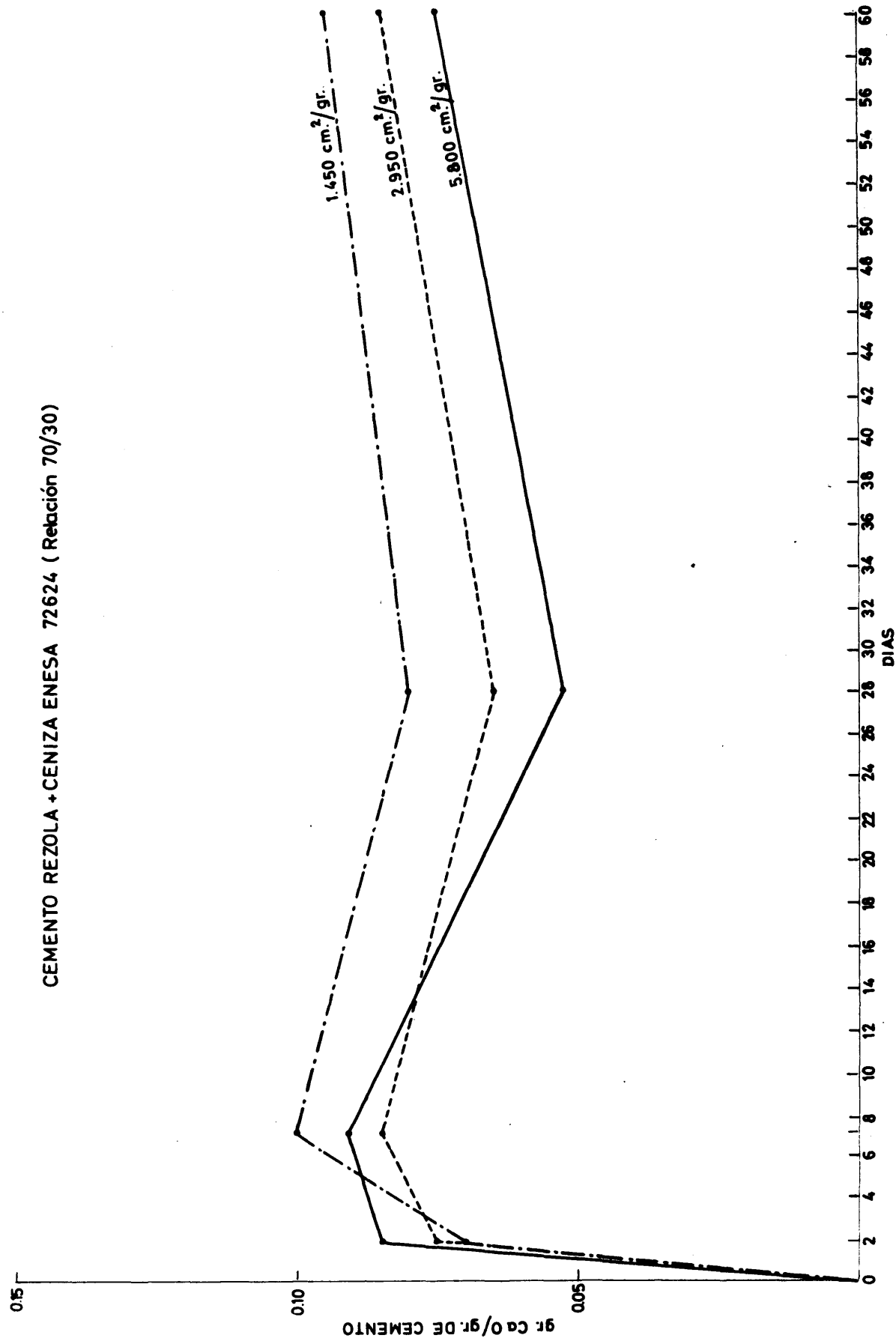


FIG. 70



# CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72660 (Relación 70/30)

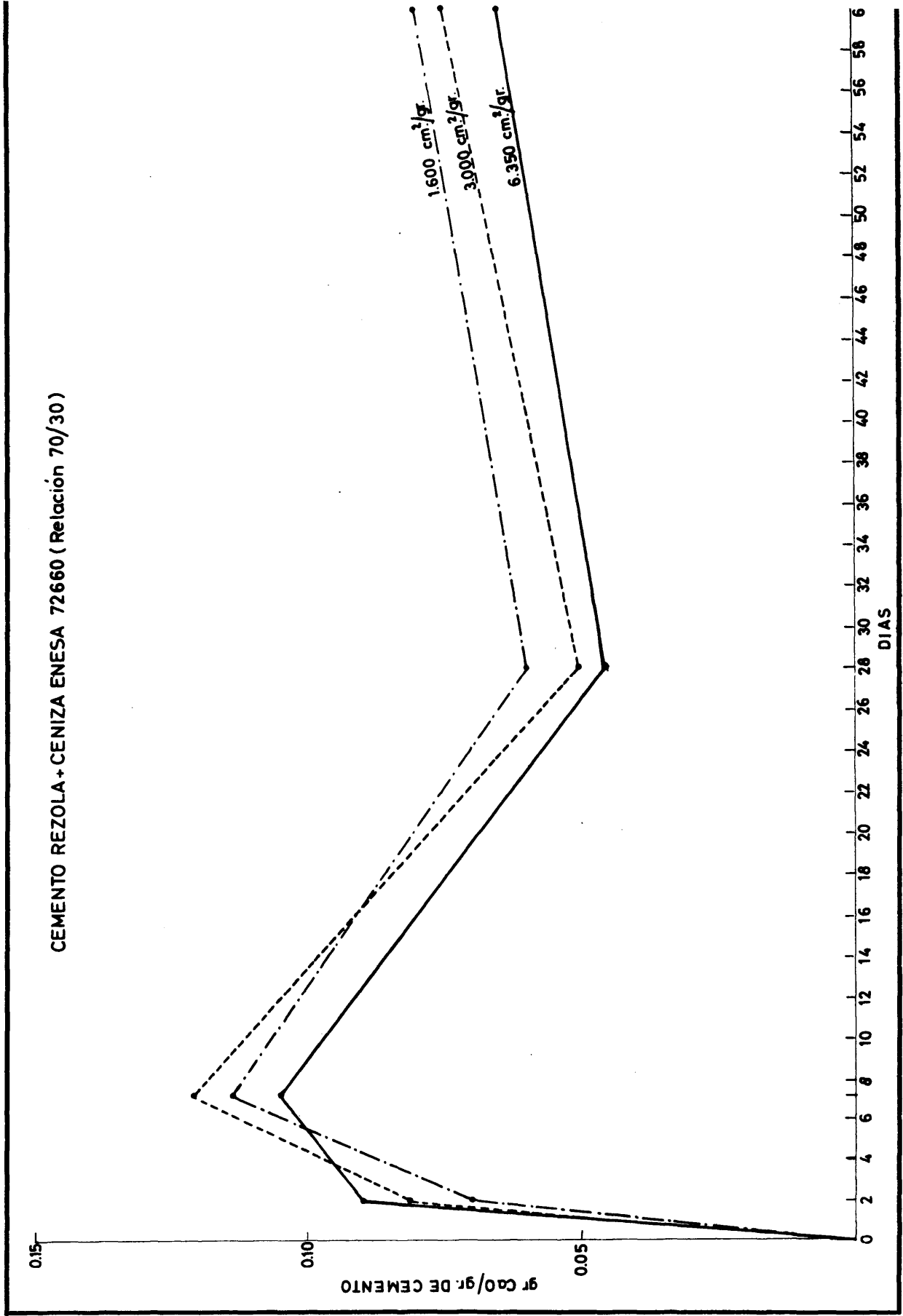


FIG. 71



# CEMENTO REZOLA + ESCORIA DE ENSIDESA (Relación 70/30)

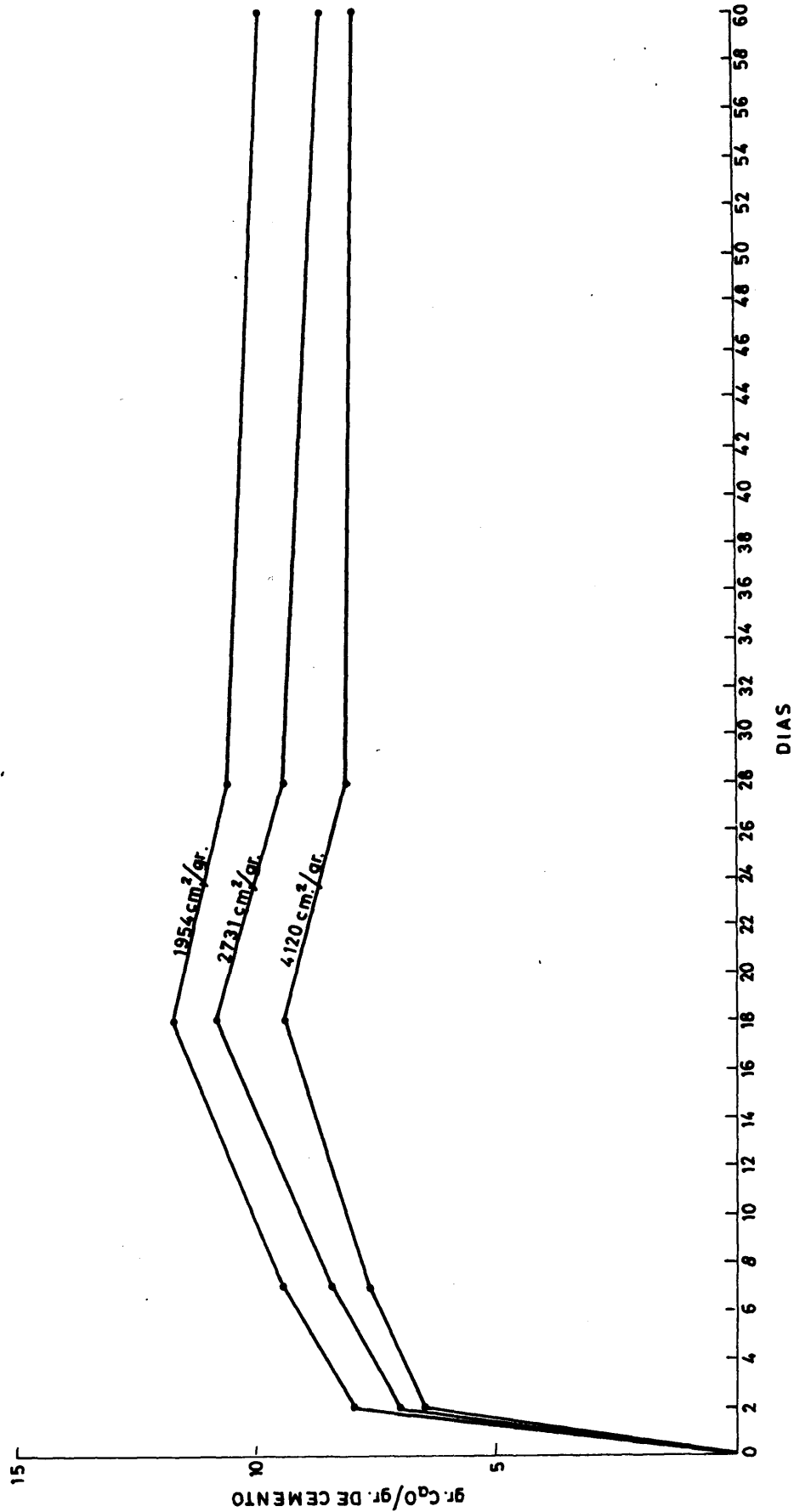


FIG. 72





## II) Influencia de la finura de la adición.

Los resultados experimentales se resumen en las figuras 68 a la 73.

En ellas se aprecia que la finura influye de manera similar en el comportamiento de los cementos fabricados con las distintas adiciones. El valor del H.C. libre aumenta ligeramente, en las primeras edades al aumentar la finura de la adición. Posteriormente, los hábitos de las curvas son similares y se aprecia una disminución en el valor de H.C. libre.

### Estudio comparativo de los resultados

Todas las curvas muestran, en general, una velocidad de fijación mayor a medida que aumenta la superficie de la adición.

### 5.3. ENSAYOS PARA DETERMINAR EL PODER PUZOLANICO DE LAS ADICIONES.

#### 5.3.1. Métodos mecánicos

##### Método del coeficiente de Feret.

A partir de los datos de resistencias se calcula el coeficiente de Feret (K), cuyo significado quedó expresado en el apartado de Técnicas Experimentales, haciéndose las representaciones gráficas siguientes:

- 1º) K, en función del % de adición, para las distintas edades.
- 2º) K, en función de la edad, para las distintas proporciones de adición.
- 3º)  $\frac{\Delta K}{\Delta P}$  en función del % de adición, también para las distintas edades.

La pendiente de la curva K - % de adición, para las distintas edades está relacionada con la contribución de la adición a la resistencia mecánica del conglomerante mixto a cada edad. Dicha contribución será tanto mayor cuanto más abrupta sea esa pendiente. Cuando cesa el efecto de la adición, se pone de manifiesto por la horizontalidad de la curva.

La aparición de una pendiente negativa en tal representación gráfica significa que la adición no sólo no contribuye a mejorar la resistencia mecánica, sino que disminuye la que correspondería al cemen

to sin adición.

La pendiente de la curva. K tiempo, para la distintas proporciones de adición, comparada con la del cemento puro nos indica la velocidad con que la adición reacciona para dar lugar a la formación de productos que contribuyen al aumento de resistencia. La adición reaccionará tanto más rápidamente cuanto mayor sea la diferencia entre las dos pendientes. La horizontalidad de la curva pone de manifiesto que han cesado las reacciones que contribuyen al aumento de resistencia.

La curva  $\frac{\Delta K}{\Delta P}$  % de adición, a distintas edades, nos sirve para deducir la influencia que el % de adición ejerce sobre el incremento de resistencia mecánica. Con ella es posible estimar desde el punto de vista del comportamiento mecánico-resistente del conglomerante, el óptimo de adición a añadir en cada caso. Tal proporción queda definida por el valor correspondiente al máximo de la curva.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se estudian las curvas obtenidas para las mezclas de los distintos cementos y adiciones.

Cemento Rezola

Puzolana de Ciudad Real

1º. - Contribución de la adición a la resistencia mecánica. Las pendientes de las curvas tienen valores bajos. De ello se deduce que la adición contribuye moderadamente al aumento de resistencias mecánicas.

2º. - Velocidad con que la adición reacciona. En las mezclas 90/10 y 80/20 la velocidad es muy pequeña y solamente se aprecia en los tramos de 90 a 180 días. Para las mezclas 70/30, 60/40 y 50/50 la velocidad es un poco más elevada, apreciándose desde los 28 a los 180 días.

3º. - Porcentaje óptimo de la mezcla. El máximo de la curva corresponde al 25 %.

CEMENTO REZOLA + PUZOLANA Sdad. Esp. DE PUZOLANAS

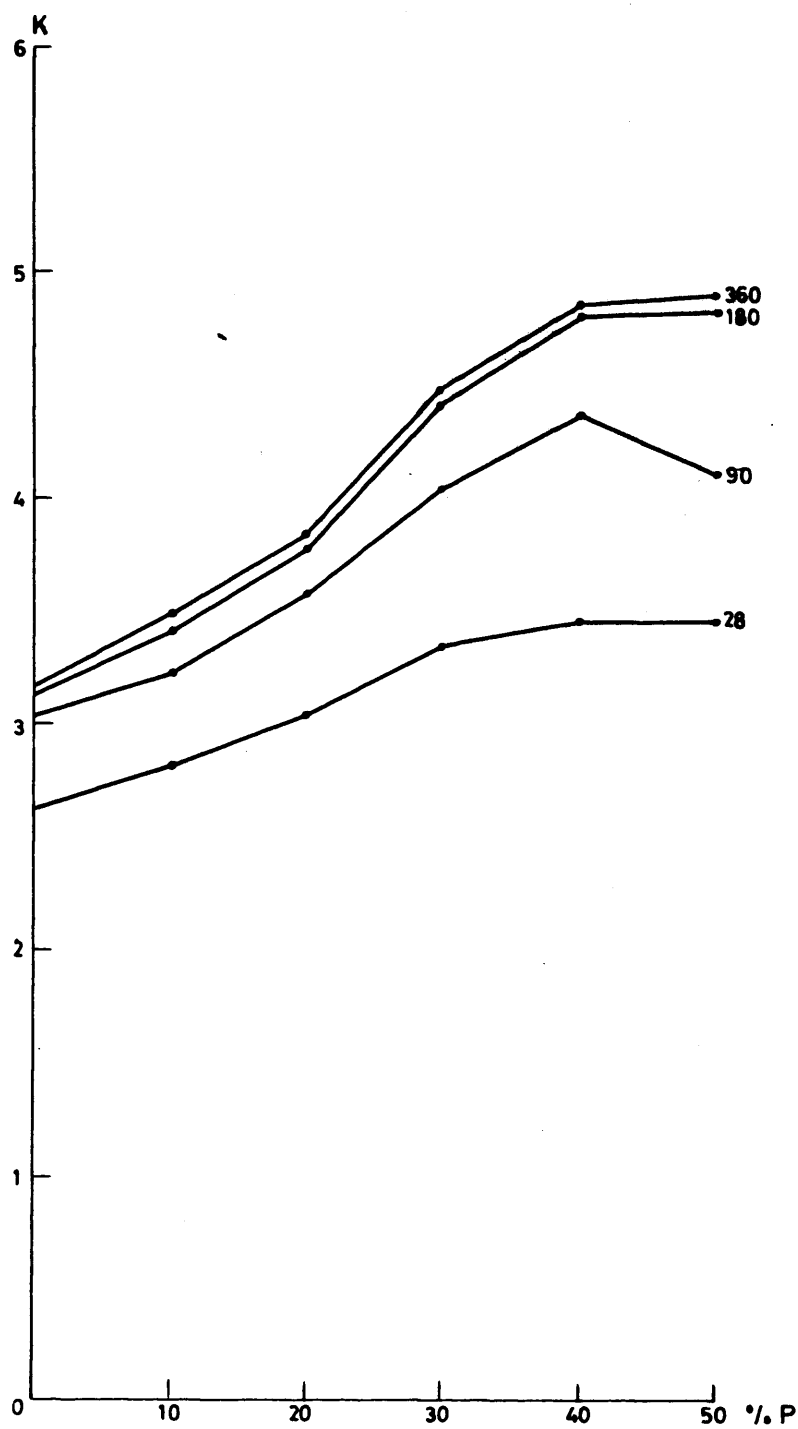


FIG. 74



CEMENTO REZOLA + PUZOLANA Sdad. Esp. DE PUZOLANAS

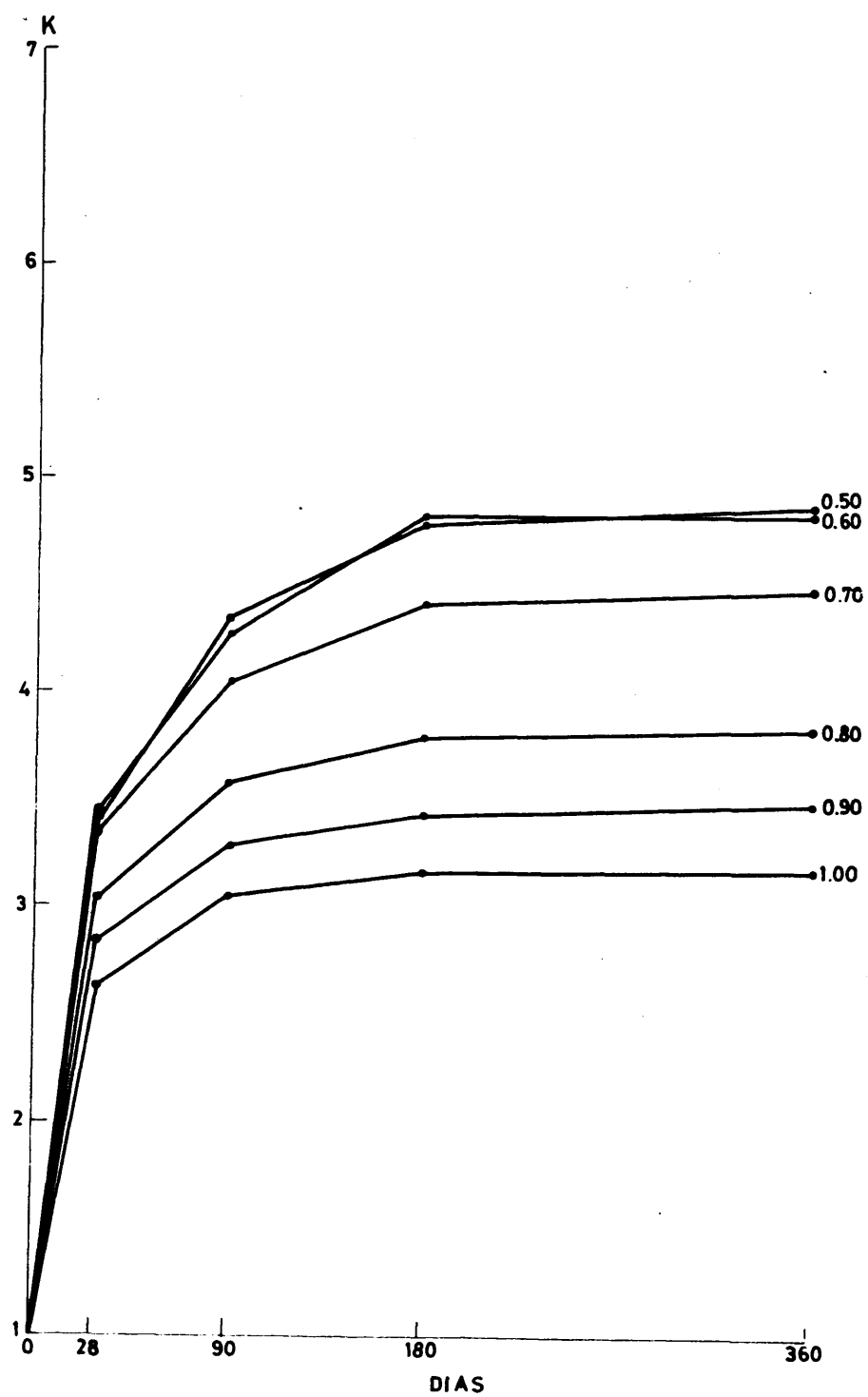


FIG. 75





CEMENTO REZOLA + PUZOLANA Sdad. Esp. DE PUZOLANAS

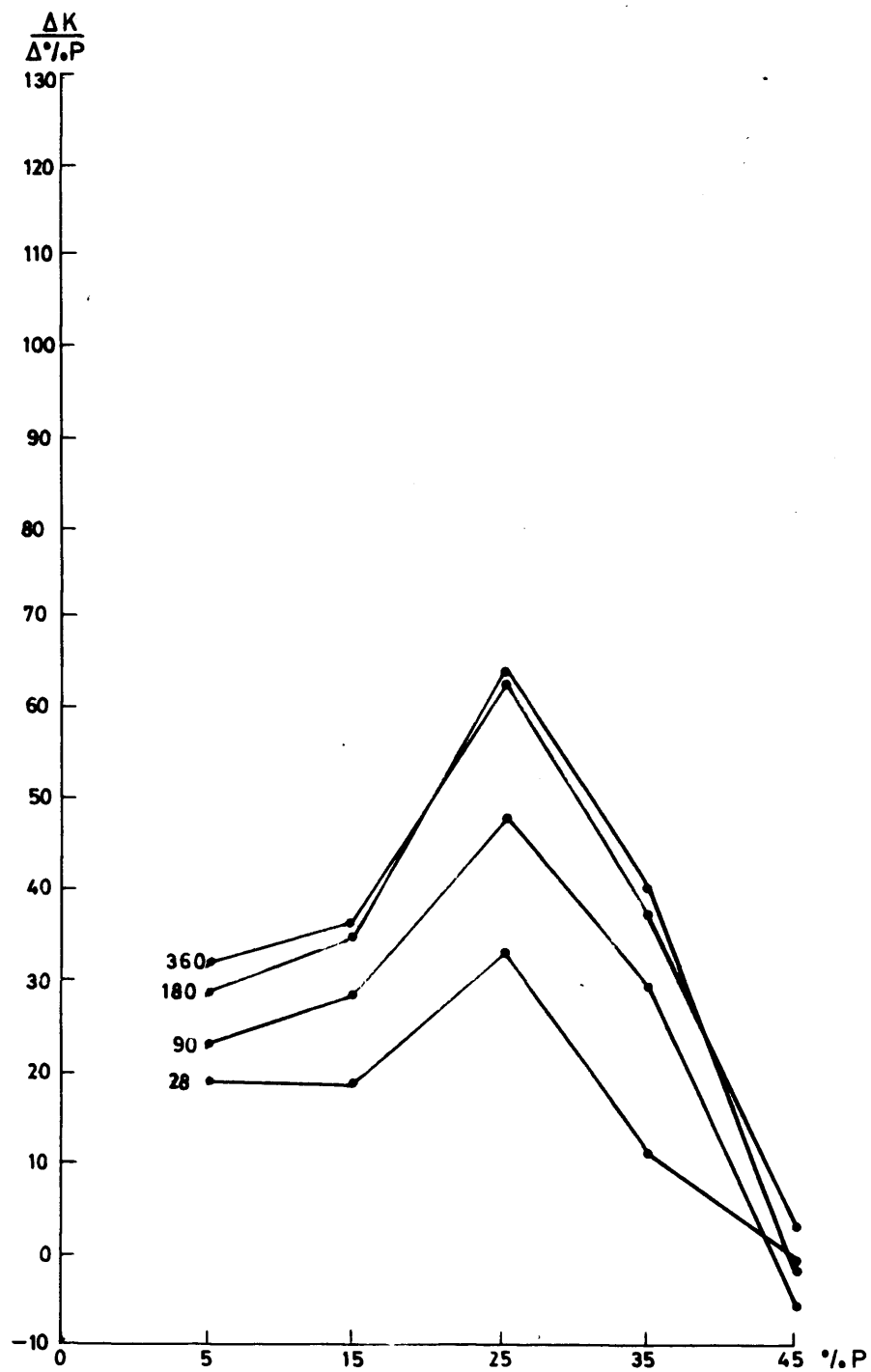


FIG. 76



CEMENTO REZOLA + PUZOLANA CANARIA

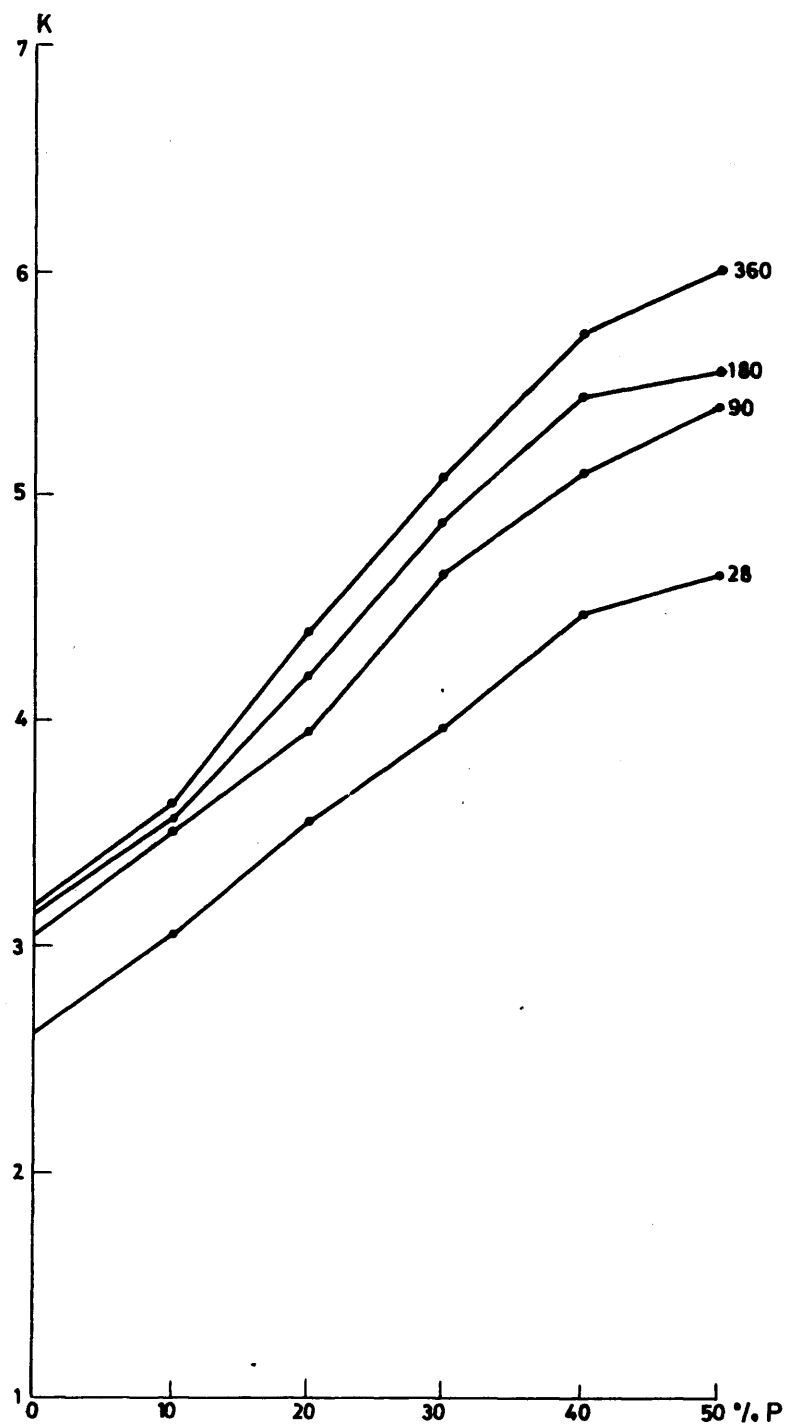


FIG. 77



CEMENTO REZOLA + PUZOLANA CANARIA

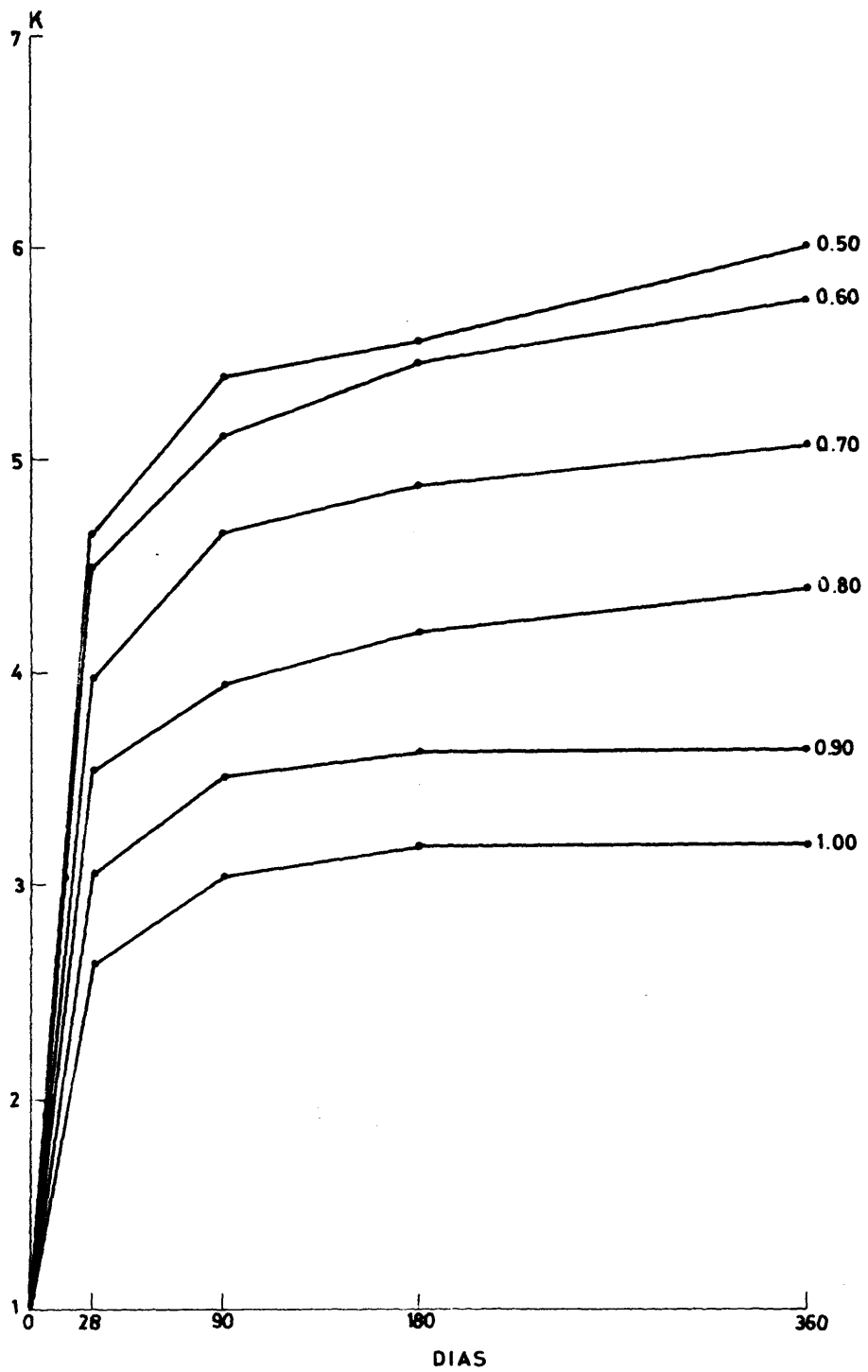


FIG. 78



CEMENTO REZOLA + PUZOLANA CANARIA

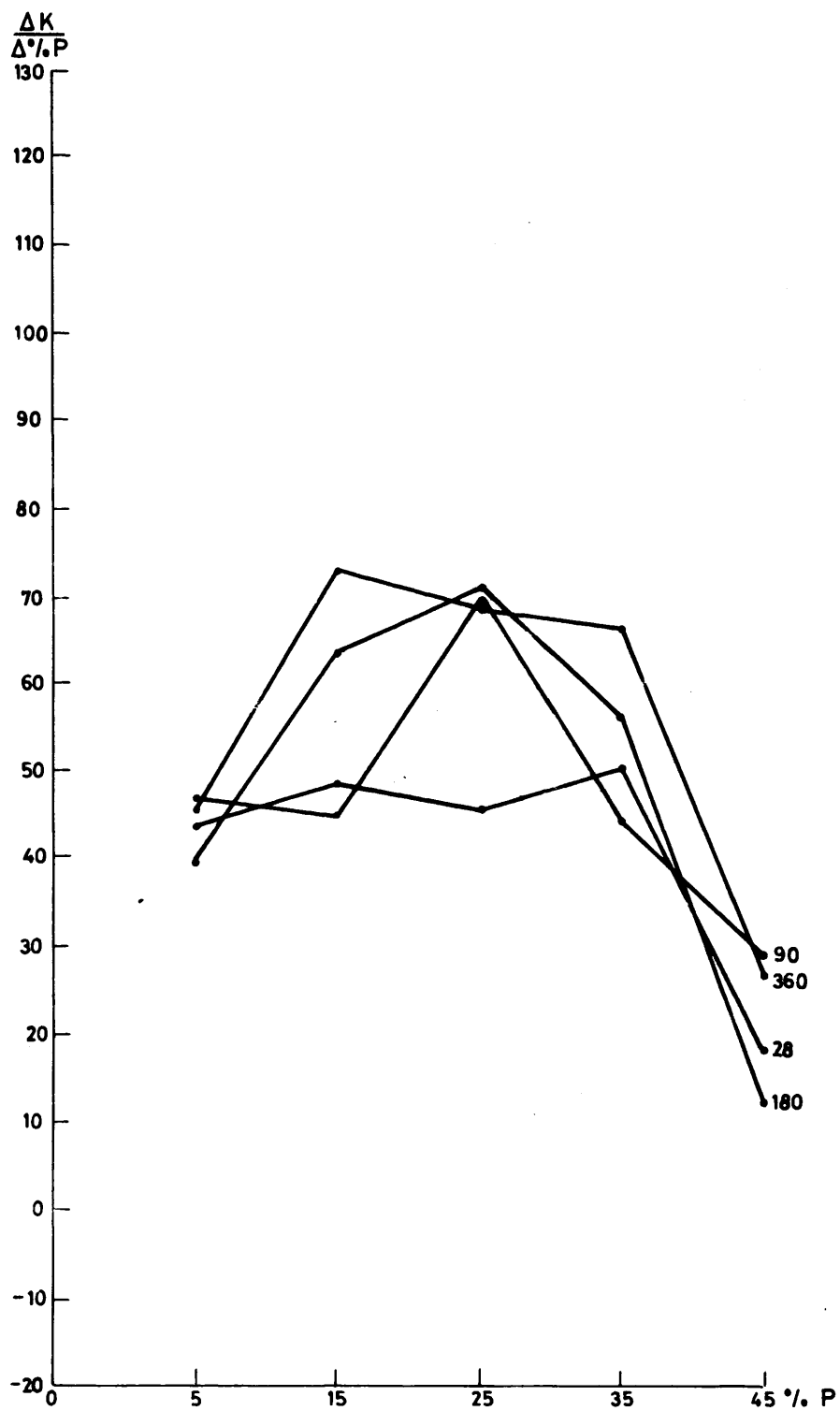


FIG. 79





Puzolana Canaria

19.- Contribución de la adición a la resistencia mecánica. Las pendientes de las curvas son bastante elevadas, deduciéndose que la adición contribuye de forma eficaz al aumento de resistencias mecánicas.

20.- Velocidad con que la adición reacciona. En la mezcla 90/10 no se aprecia ninguna diferencia entre las pendientes de su curva y las del cemento puro.

Para la mezcla 80/20 la velocidad es muy pequeña y se aprecia únicamente en los tramos 90-360 días. A partir de la mezcla - 70/30 la velocidad de reacción es mayor y apreciable desde los 28 - días, siendo la diferencia de pendientes de los tramos 28 a 90 días más acusada. A partir de 90 días estas diferencias se hacen menores.

30.- Porcentaje óptimo de la mezcla. El máximo de las curvas se encuentra entre 21, 25 y 35 %.

Ceniza ENESA 72624

19.- Contribución de la adición a la resistencia mecánica.

La pendiente de las curvas es casi horizontal en las primeras edades, incrementándose su valor con el tiempo, presentando valores elevados a los 360 días. La contribución de esta adición a la resistencia mecánica es importante pero se pone de manifiesto a edades avanzadas.

29.- Velocidad con que la adición reacciona. La velocidad de reacción es muy intensa desde los 23 a los 90 días y tanto mayor cuanto más elevada es la proporción de adición.

La diferencia de pendientes para el periodo de 90 a 180 días sigue siendo muy acusada para las mezclas 70/30, 60/40 y 50/50. A partir de 180 días solamente se aprecia una ligera diferencia de pendiente para la mezcla 60/40 y 50/50.

39.- Porcentaje óptimo de la mezcla. Se aprecia un óptimo entre el 25 y 30 %. Sin embargo, las curvas obtenidas, parecen indicar que aún con proporción de adición superiores al 50 % continua poniéndose de manifiesto el efecto de la adición.

Ceniza ENESA 72660

El comportamiento de esta ceniza es en líneas generales similar al indicado para la ceniza 72624.

CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72624

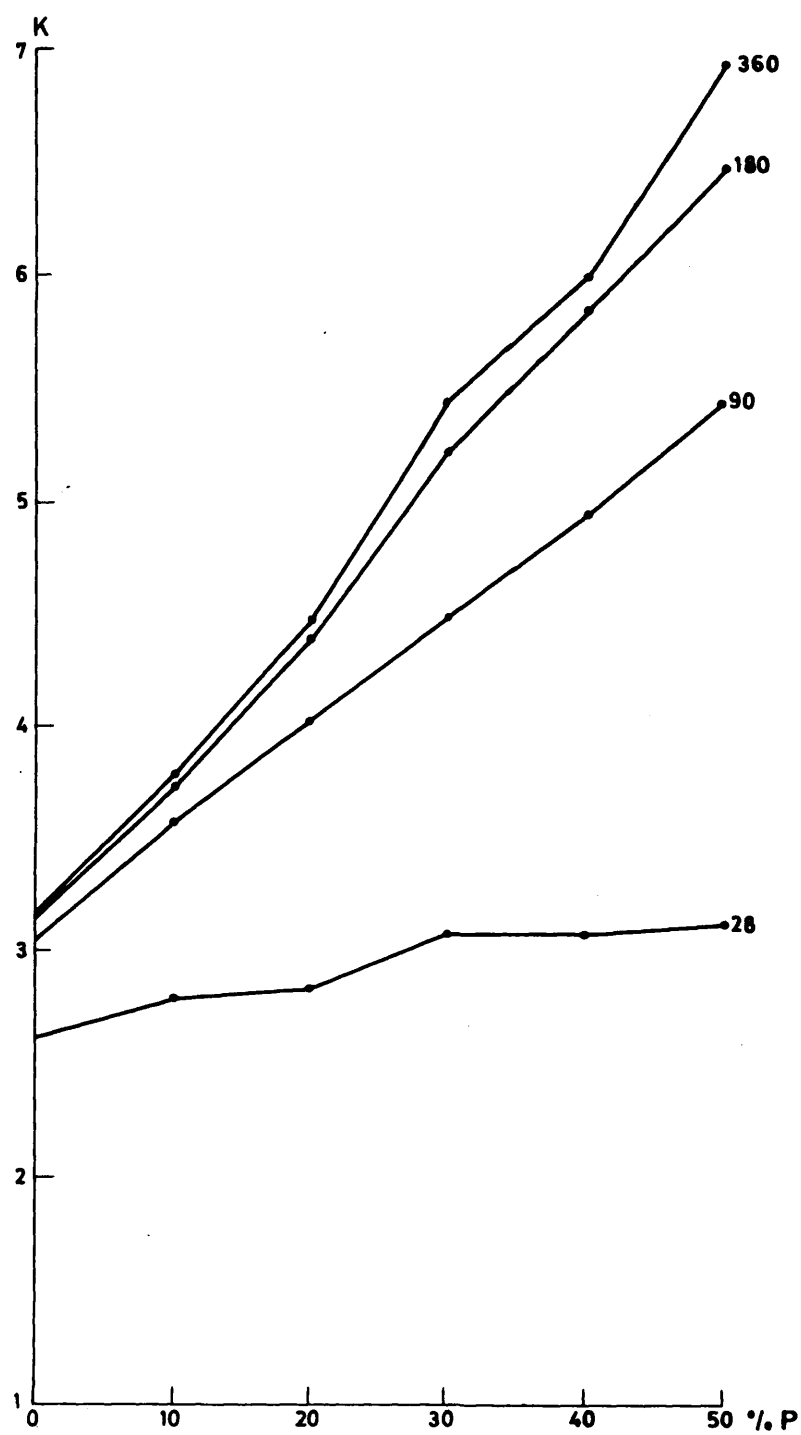


FIG. 80



CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72624

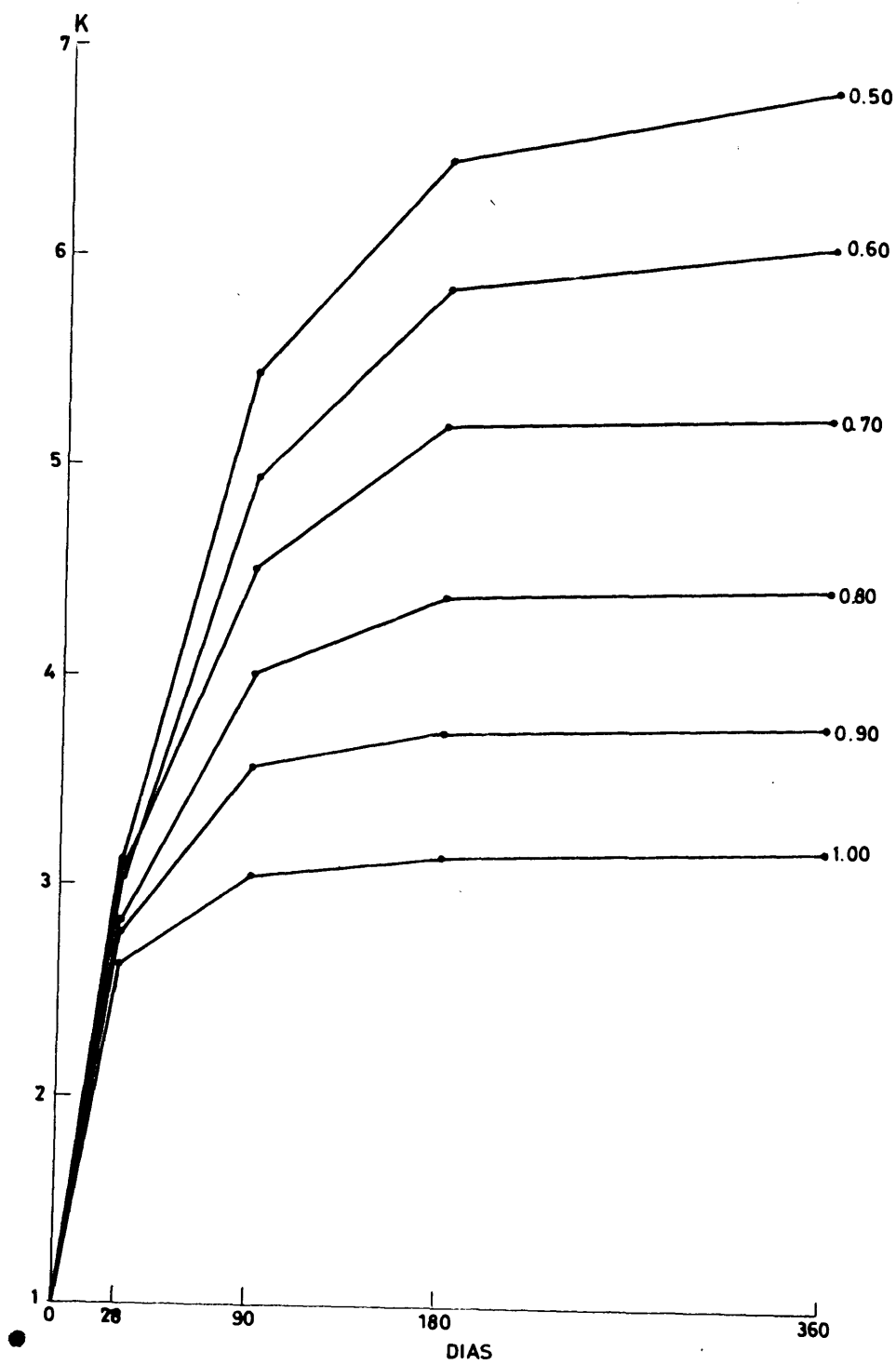


FIG. 81



CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72624

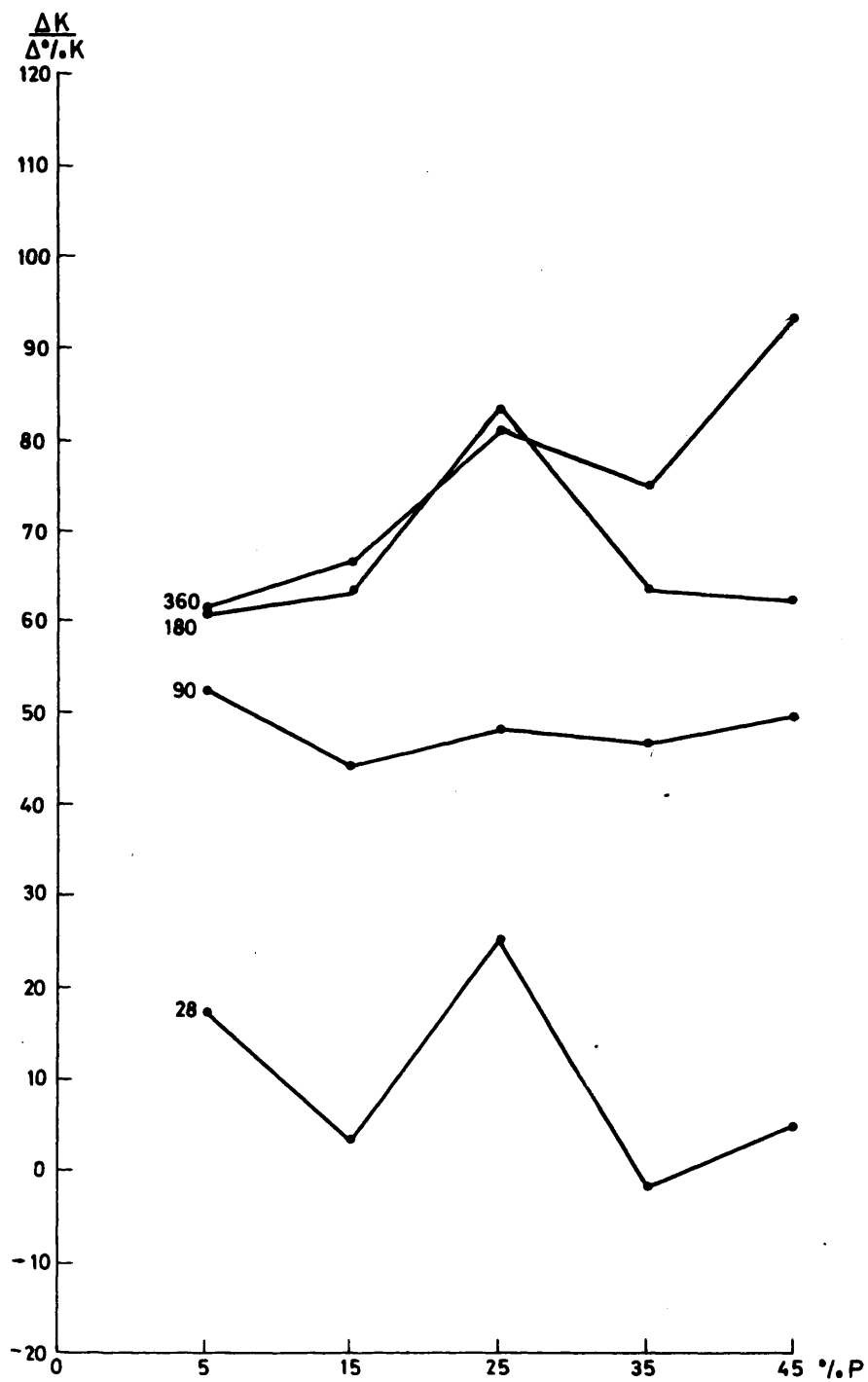


FIG. 82





CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72660

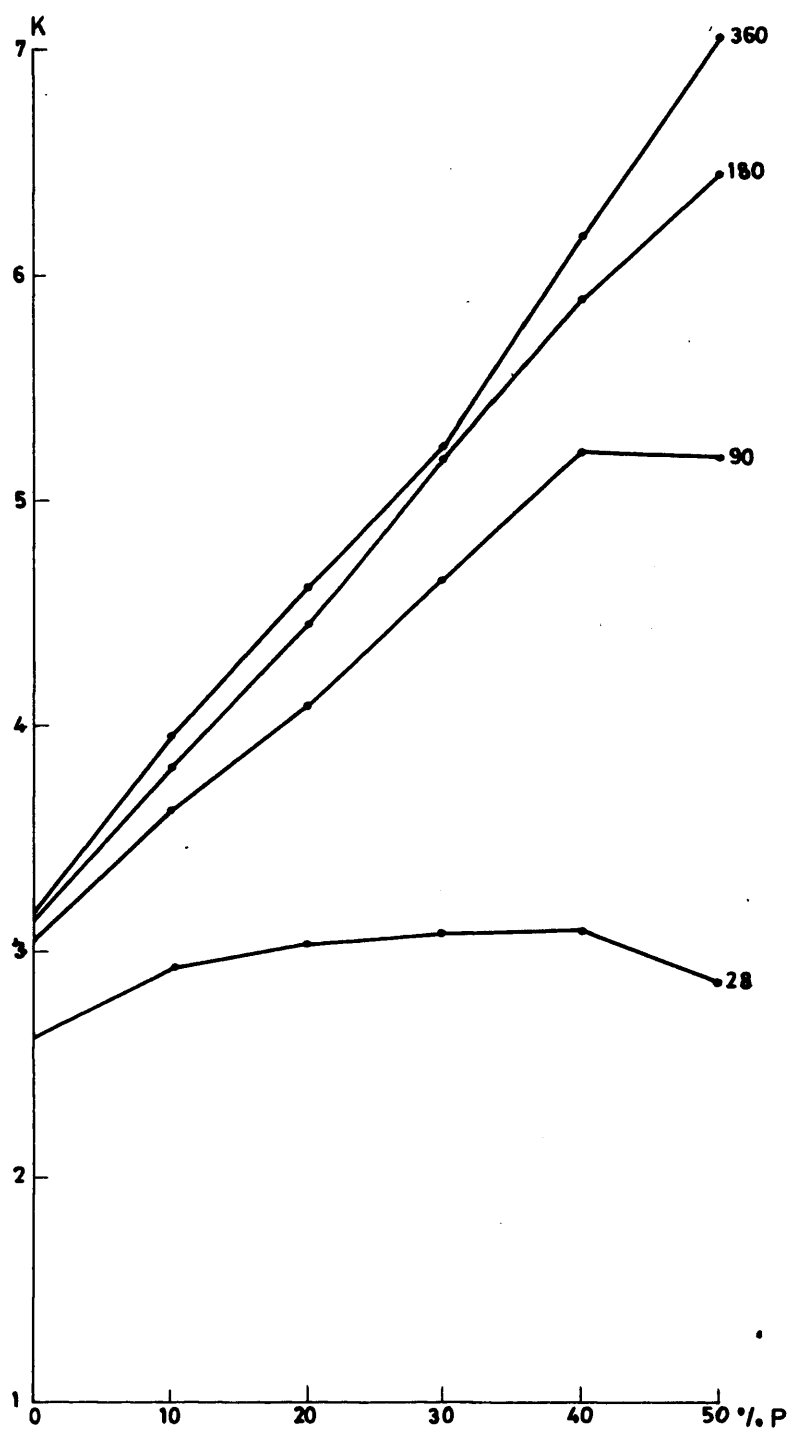


FIG. 83



CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72660

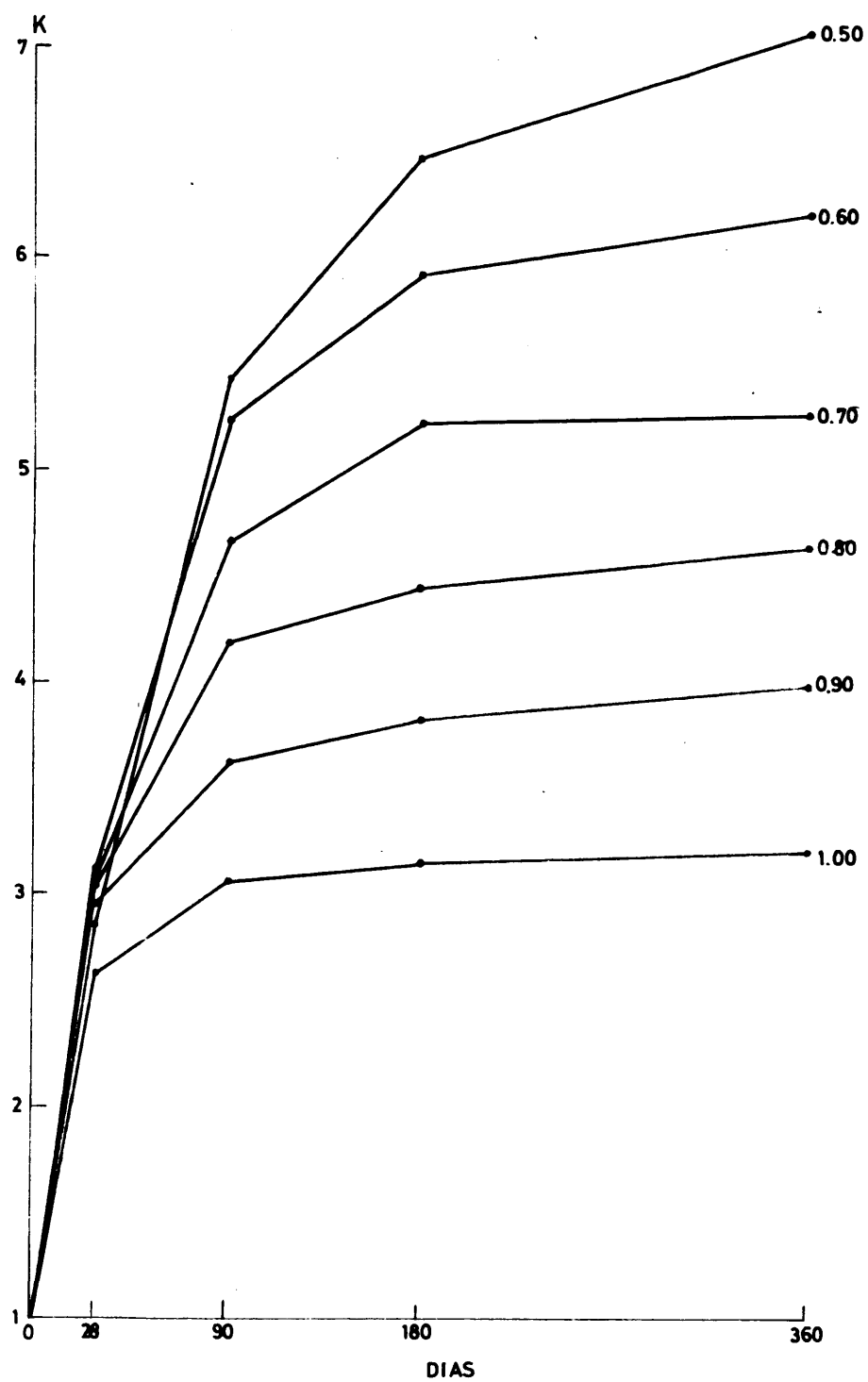


FIG. 84



CEMENTO REZOLA + CENIZA ENESA 72660

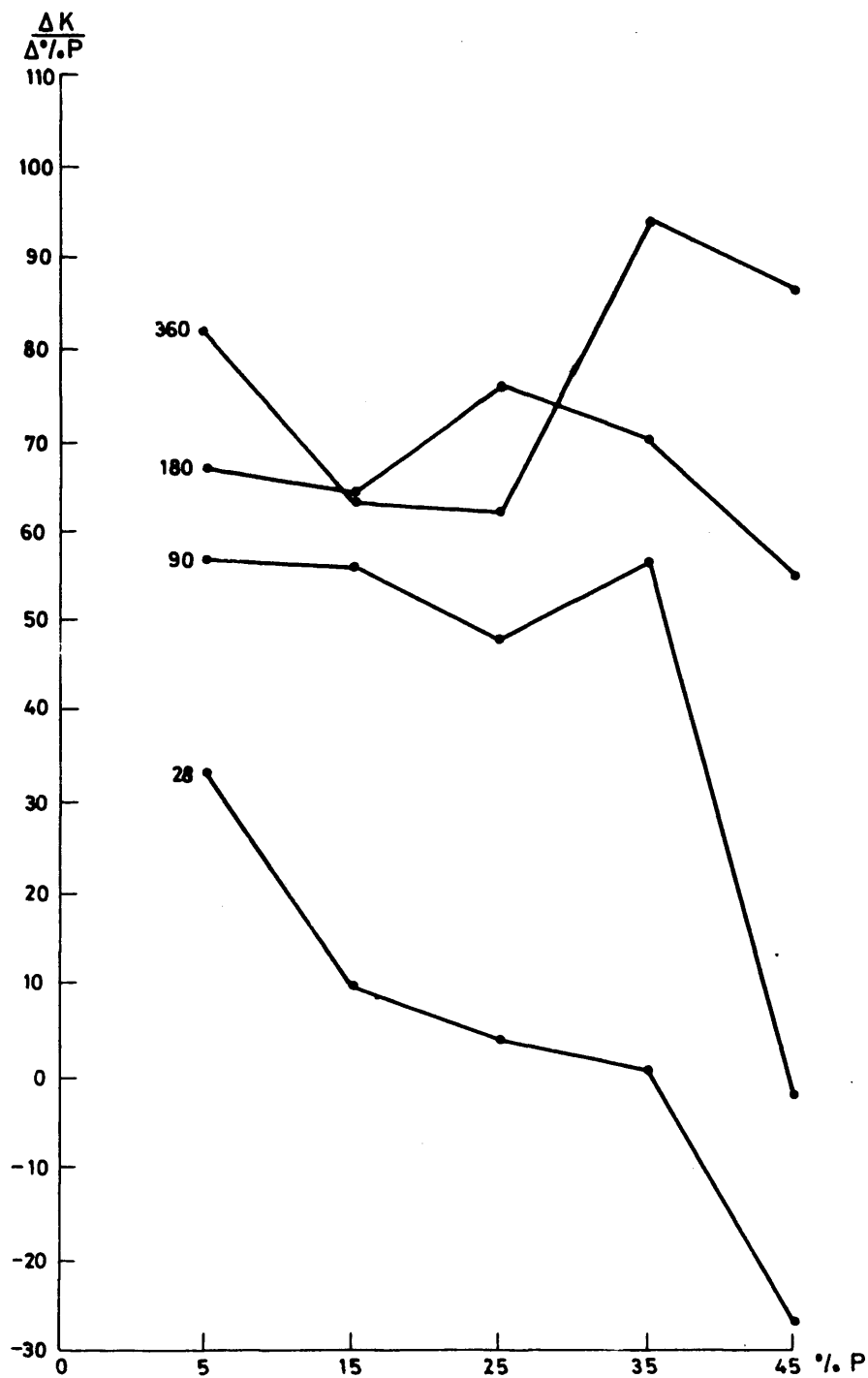


FIG. 85



CEMENTO REZOLA + CENIZA ENSIDESA

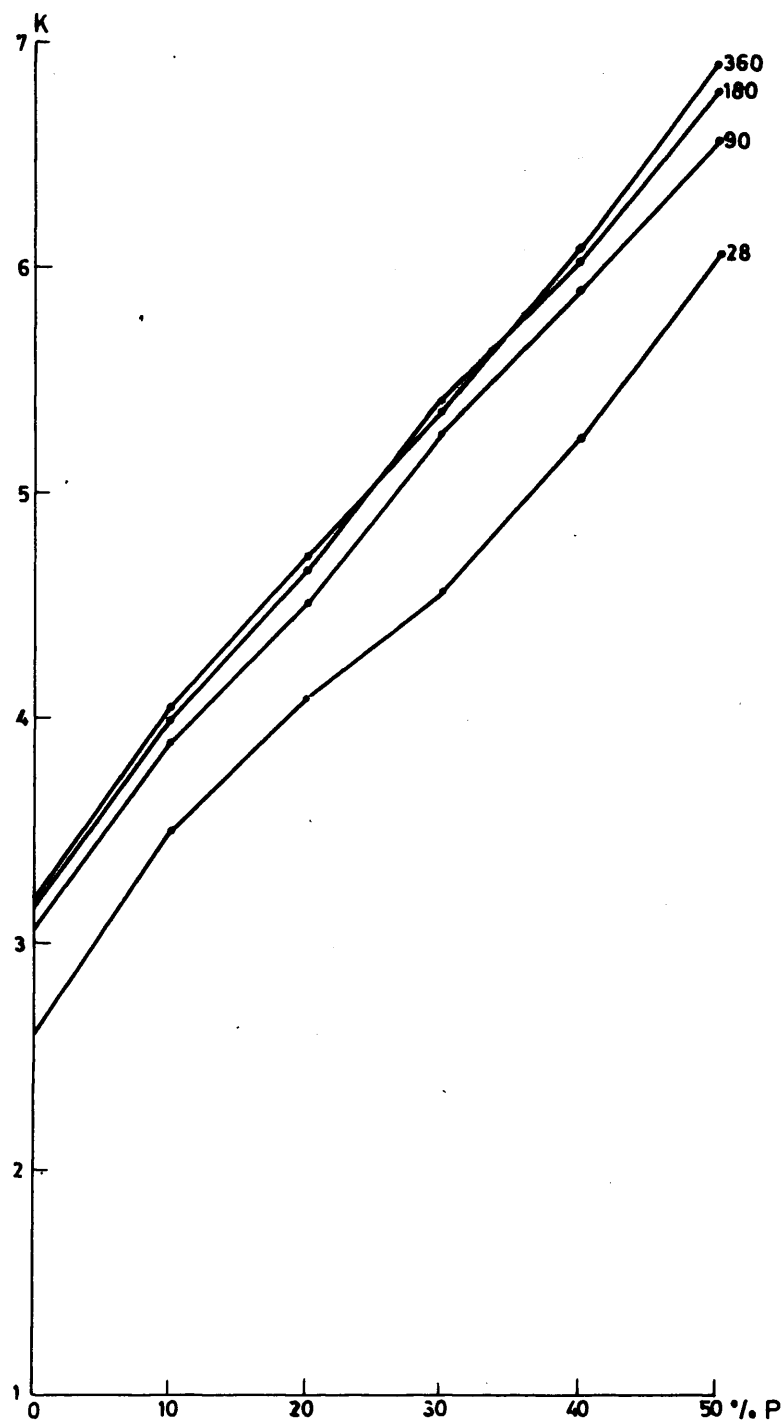


FIG. 86





CEMENTO REZOLA + CENIZA ENSIDESA

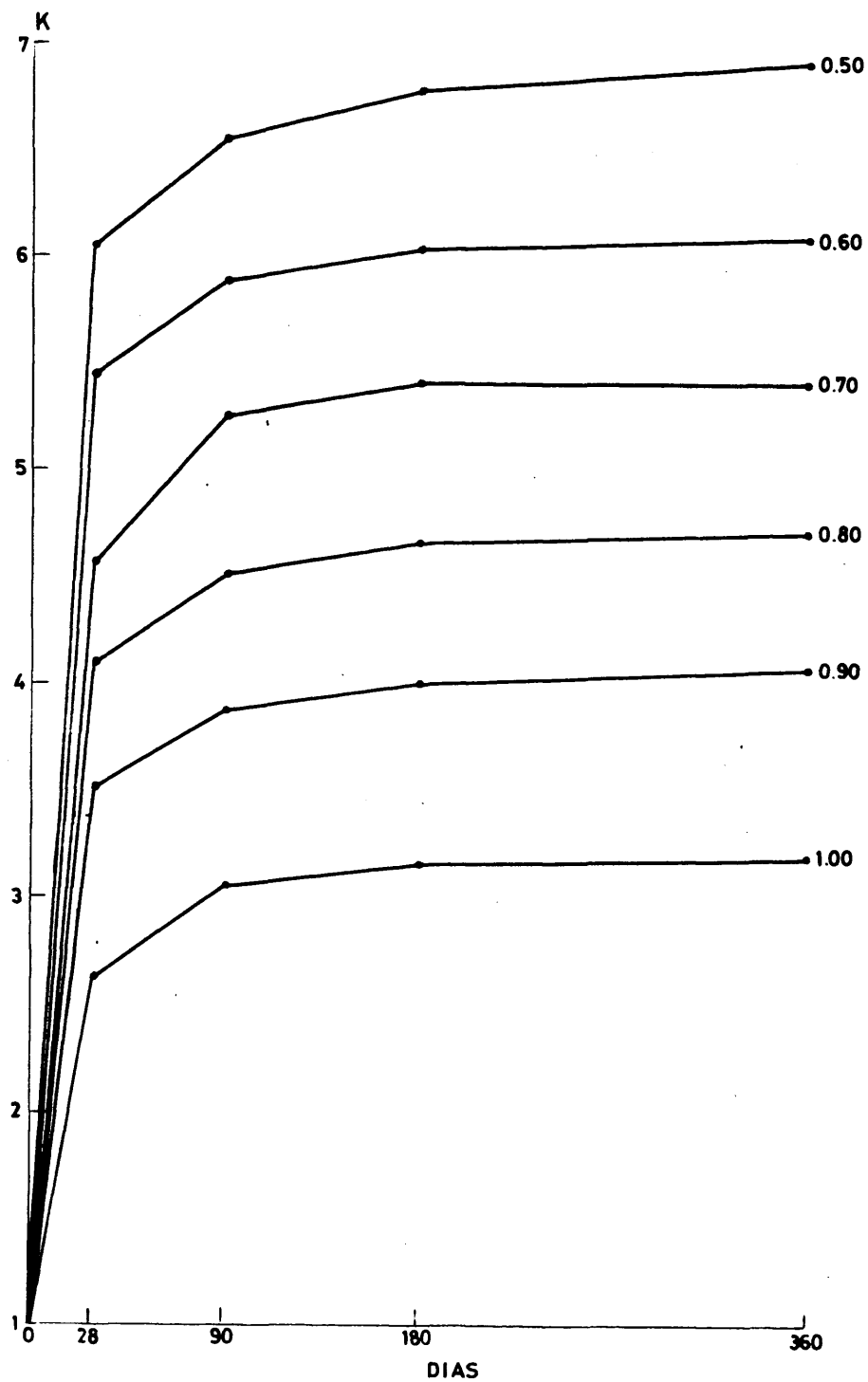


FIG. 87



# CEMENTO REZOLA + CENIZA ENSIDESA

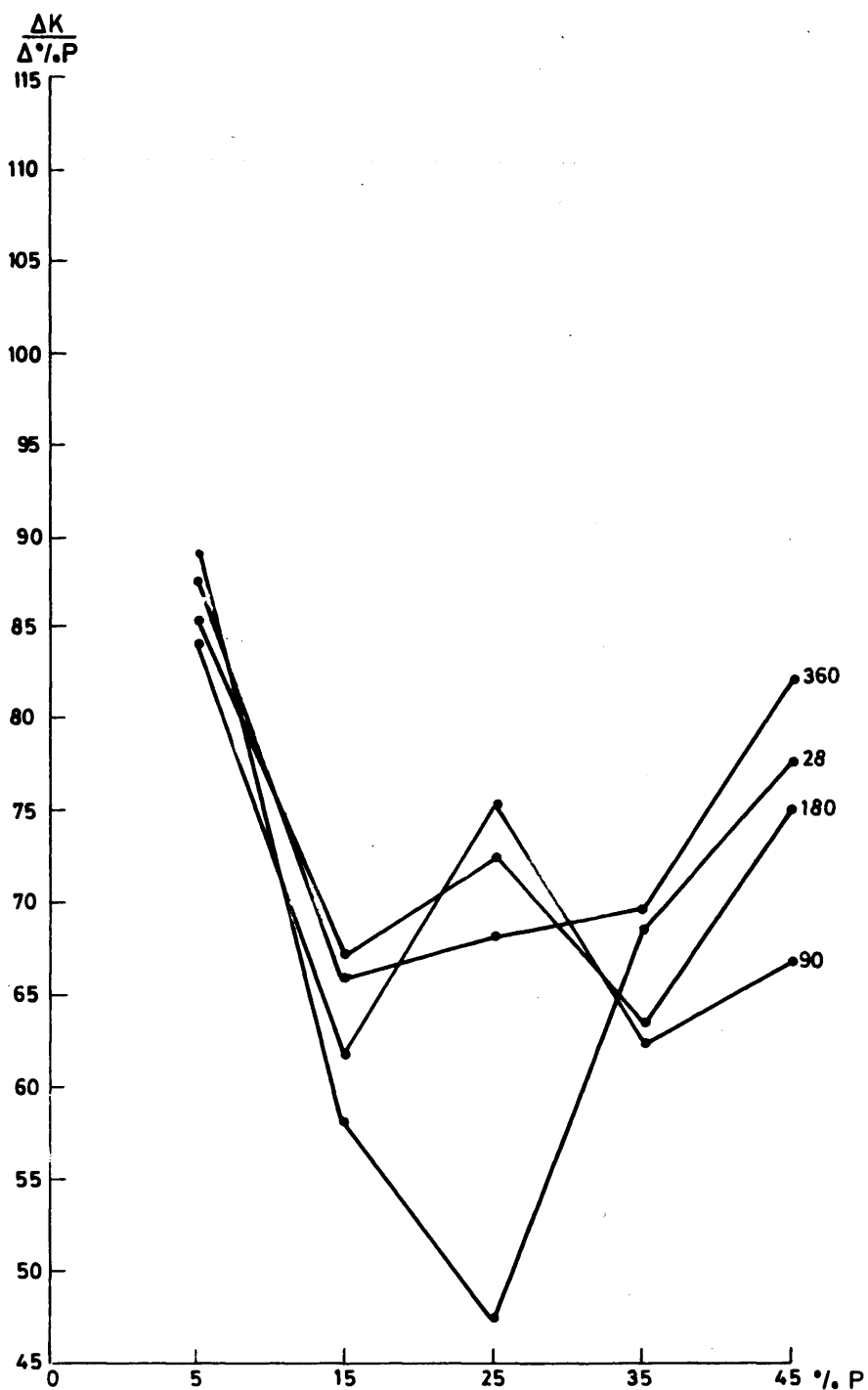


FIG. 88



Ceniza ENSIDESA

19. - Contribución de la adición a la resistencia mecánica.

Para esta adición, se pone de manifiesto que las pendientes de las curvas, desde las primeras edades, son muy abruptas, lo que significa que su contribución a la resistencia mecánica es muy importante.

29. - Velocidad con que la adición reacciona. Las diferencias de pendientes son muy pequeñas en todas las curvas, siendo un poco mayores a partir de la mezcla 70/30, especialmente en el periodo de 28 a 90 días.

39. - Porcentaje óptimo de la mezcla. Puede establecerse que está comprendido entre el 25 - 30 %. Sin embargo, las curvas también indican, como en el caso de las cenizas ENESA 72624 y 722660, que con proporciones de adición superiores al 50 % continúa poniéndose de manifiesto el efecto de la misma.

## Escoria de ENSIDESA

### 19. - Contribución de la adición a la resistencia mecánica.

Los valores de las pendientes de las curvas, aunque más ba  
jos que los correspondientes a los obtenidos para la puzolana de Canau  
rias y las cenizas volantes, denotan una eficaz contribución a la re-  
sistencia mecánica.

### 20. - Velocidad con que la adición reacciona.

Las diferencias de pendientes en el periodo 28 - 90 días no  
son muy grandes. Es tanto mayor a medida que aumenta la propor-  
ción de adición. Para el periodo de 90 a 180 días sucede lo mismo,  
pero más atenuado. A partir de 130 días solo las mezclas 60/40 y 50/50  
presentan ligeras diferencias.

Porc            óptimo de la mezcla. Esta situado entre el 25 - 30 %  
hasta los 180 días, y entre el 30 y 40 % para resistencias a edades más  
avanzadas.

CEMENTO REZOLA + ESCORIA DE ENSIDESA

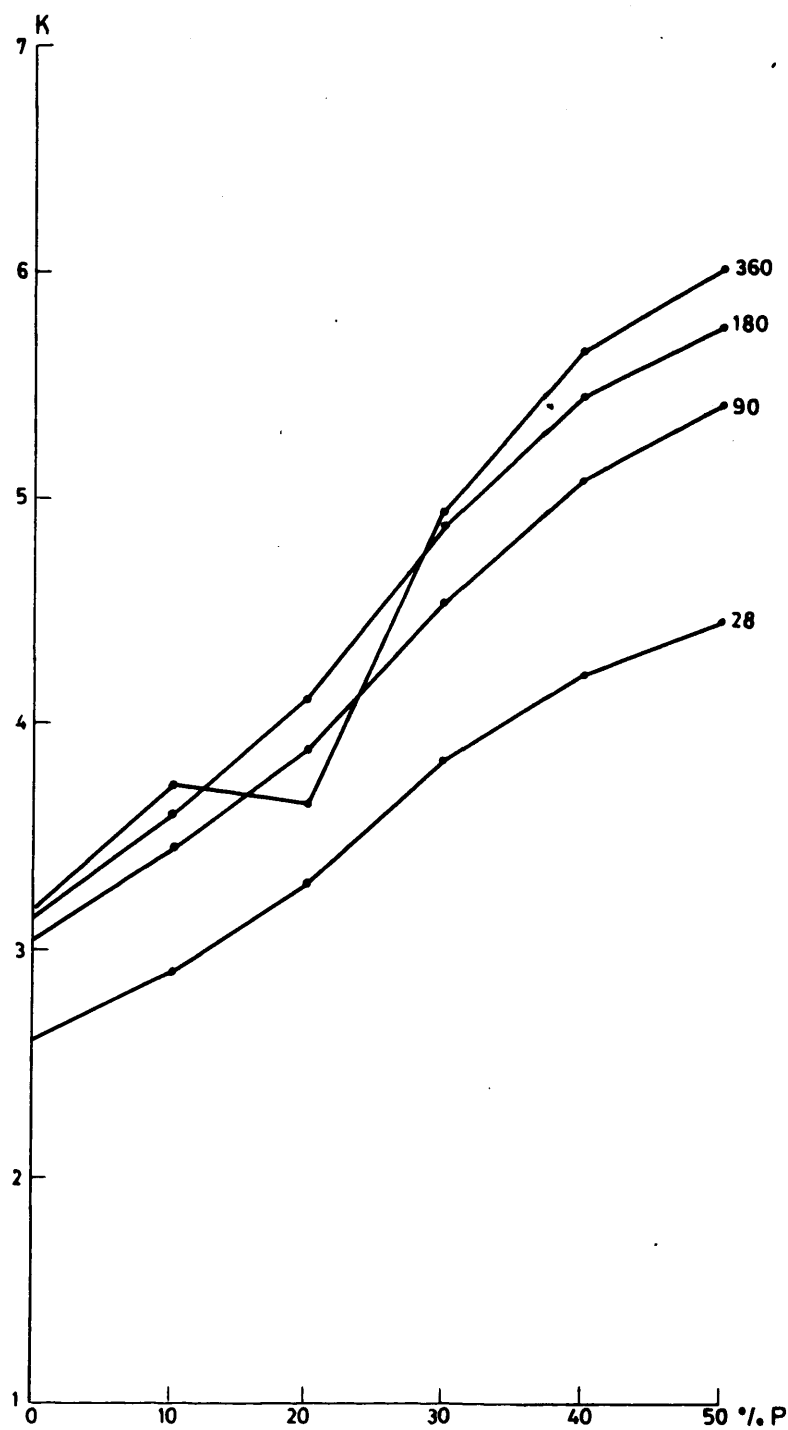


FIG. 89





CEMENTO REZOLA+ESCORIA DE ENSIDESA

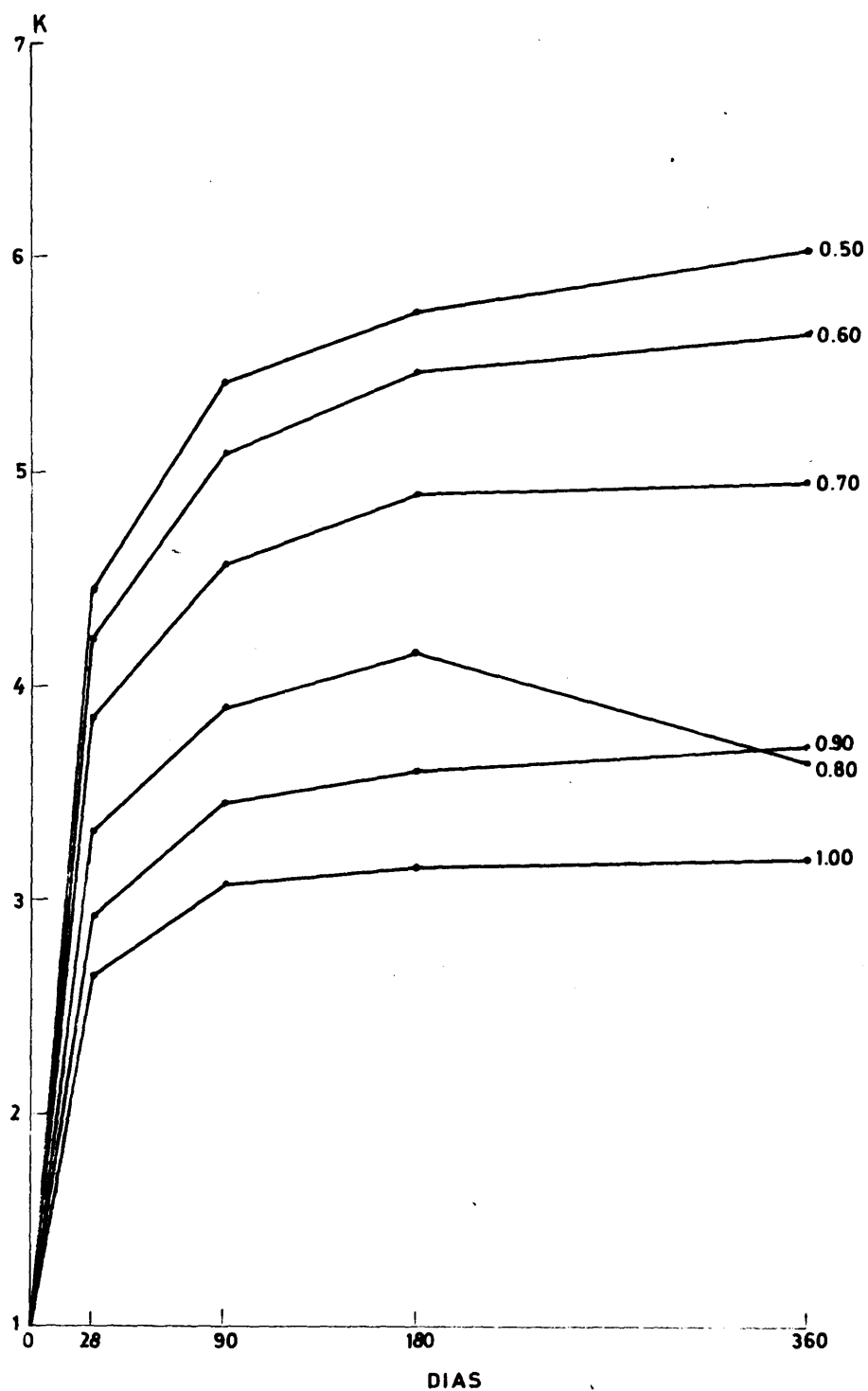


FIG. 90



· CEMENTO REZOLA + ESCORIA DE ENSIDESA

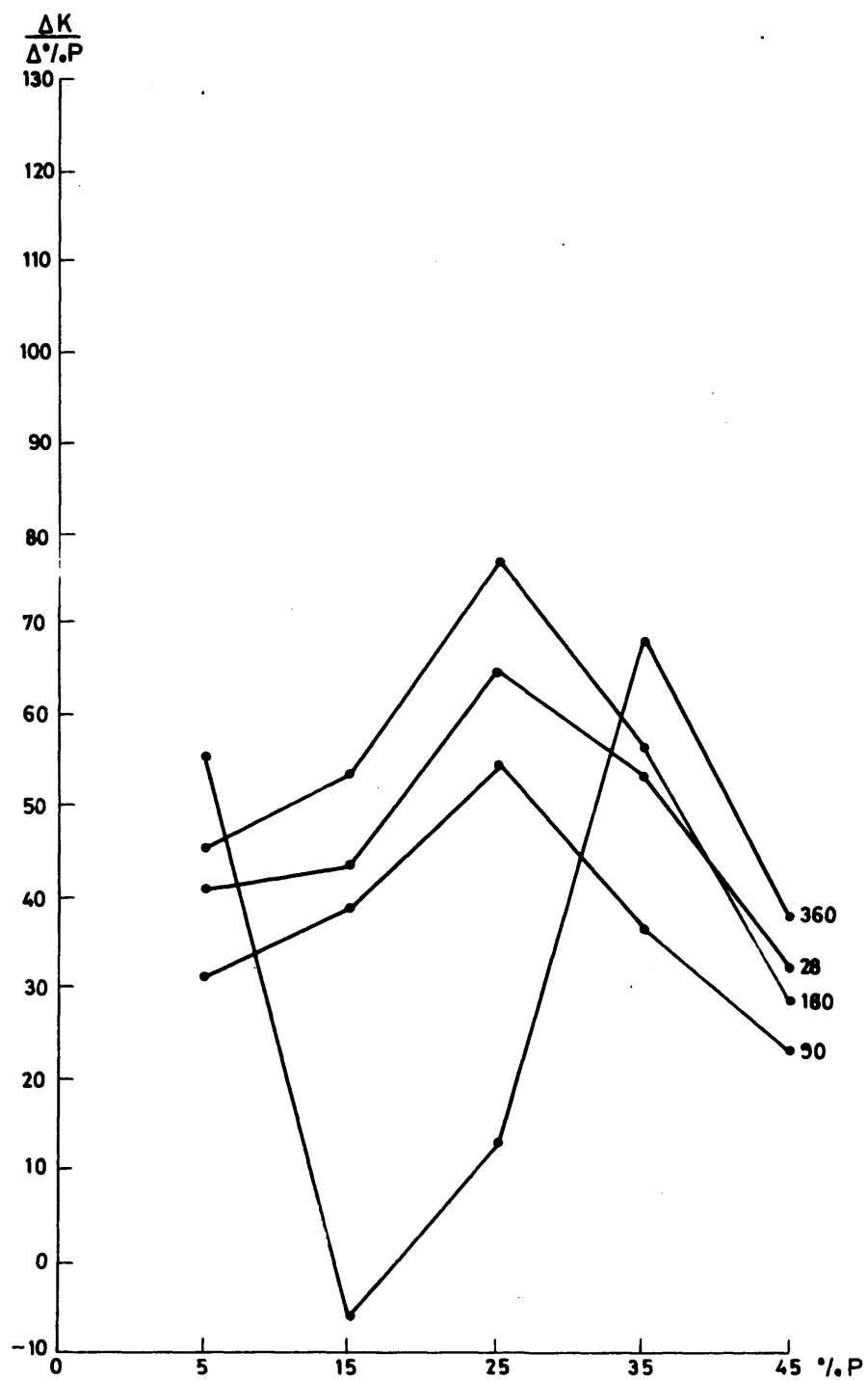


FIG. 91



### 5.3.2. Métodos químicos

#### a) Método Fratini

Como se ha indicado en el apartado de técnicas experimentales el carácter puzolánico de una adición, se pone de manifiesto por el método de Fratini; a los siete días de hidratación, el contenido en cal de la solución acuosa en contacto con la pasta hidratada debe ser inferior al correspondiente a la isoterma de solubilidad del hidróxido cálcico, teniendo en cuenta la alcalinidad total del medio.

Los resultados obtenidos al aplicar este procedimiento a cementos mixtos que se han preparado en la proporción 70/30 se resumen en la figura 92.

#### Cemento Rezola

Se comportan como cementos puzolánicos las mezclas de este cemento con las siguientes adiciones:

Ceniza ENSIDESA, puzolana de Canarias, Ceniza ENESA 72624 y ceniza ENESA 72660.

No cumplen con la condición impuesta, las mezclas del cemento Rezola, con la puzolana de Ciudad Real y con la escoria de ENSIDESA. Sin embargo, la cantidad de cal que es capaz de fijar la puzolana de Ciudad Real es sensiblemente superior a la que fija la escoria de ENSIDESA.

b) Método de A.S.T.M. C379-56T

Se ha aplicado a los productos de adición, pulverizados a la finura utilizada en las mezclas de los cementos mixtos. El tratamiento a ebullición con la solución de sosa, se ha realizado a dos tiempos diferentes, media hora y dos horas, con objeto de eliminar la influencia que la finura de molido puede tener sobre el resultado a media hora.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Material	SiO <sub>2</sub> soluble %		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soluble %	
	1/2 hora	2 horas	1/2 hora	2 horas
Puzolana de Ciudad Real	9,7	13,8	5,8	5,8
Puzolana de Canarias	15,2	19,1	5,6	5,8
Ceniza ENESA 72624	11,7	23,6	6,5	10,7
Ceniza ENESA 72660	9,9	21,1	6,1	10,5
Ceniza ENSIDESA	26,2	30,8	12,5	13,6
Escoria ENSIDESA	2,1	3,9	2,4	2,7

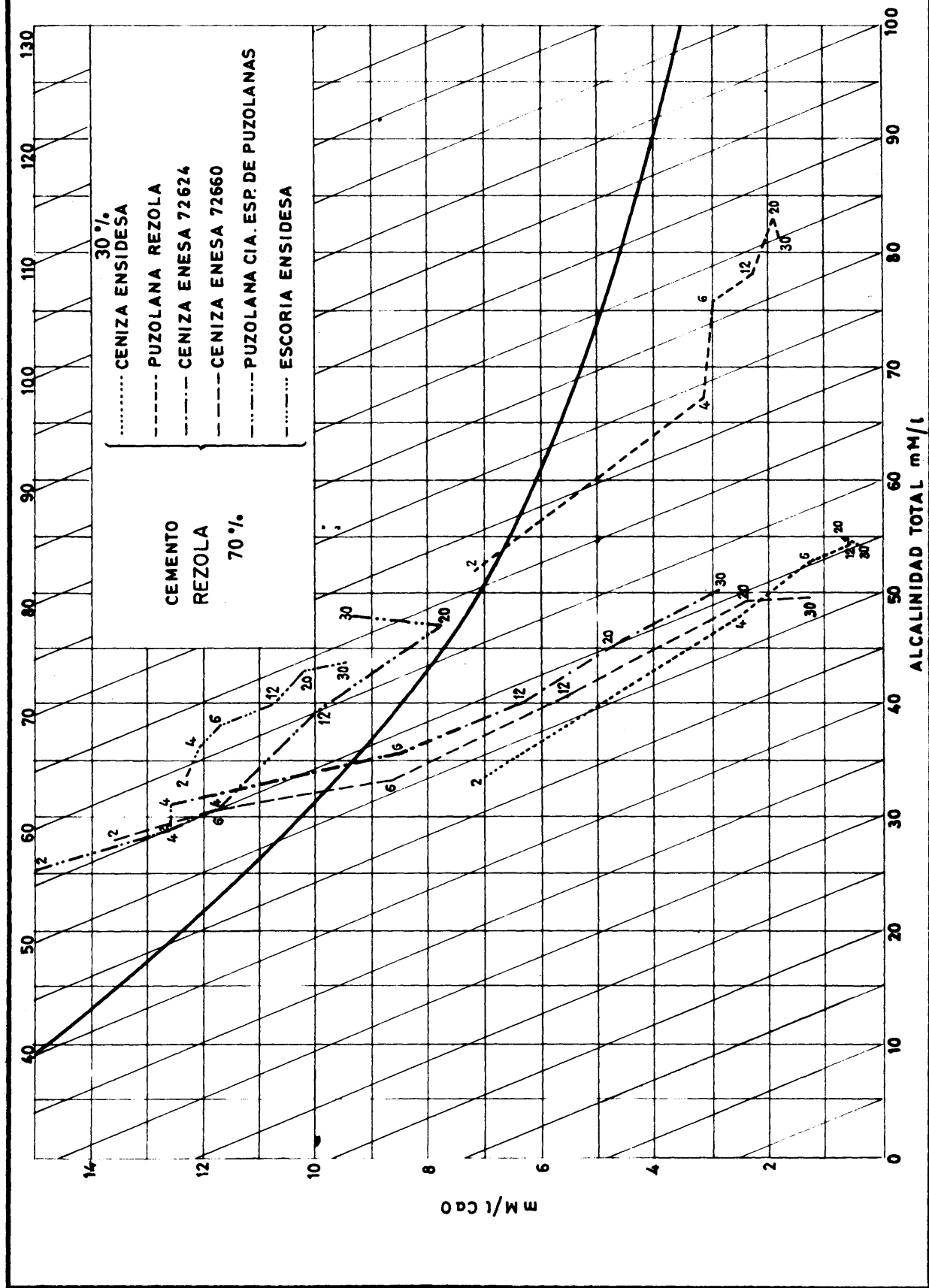


FIG. 92





### Estudio comparativo

Como se deduce de la tabla anterior, la adición que, después del tratamiento de media hora, solubiliza mayor cantidad de sílice es la ceniza ENSIDESA. A continuación, y en sentido decreciente, se sitúan la puzolana de Canarias, las cenizas ENESA 72624 y 72660, la puzolana de Ciudad Real y por último la escoria de ENSIDESA.

La clasificación, después del tratamiento de dos horas, se modifica ligeramente en el sentido de que las dos cenizas en ese tiempo solubilizan más sílice que la puzolana canaria. Todas las adiciones después de dos horas de tratamiento solubilizan más sílice que en el tratamiento de media hora, correspondiendo el aumento de más importancia a las cenizas de ENESA.

Si se considera el conjunto de sílice y alúmina, los resultados mantienen el mismo orden que el indicado para la sílice.

### Estudio comparativo de los resultados experimentales de los ensayos de los ensayos de caracterización de Puzolanas

Los métodos de caracterización de las adiciones utilizadas definen, cada uno de ellos, un aspecto ó un conjunto de propiedades de las mismas, que se complementan y sirven para dar una visión más amplia de su comportamiento.

Por esta circunstancia si se trata de clasificar las adiciones

por los datos de cada uno de los métodos, no siempre el orden a que se llega coincide rigurosamente.

El método de A.S.T.M. en cierto modo, define la capacidad de reacción que presenta la adición. El método de Fratini indica la actividad del producto de adición, es decir, la velocidad con que la parte activa de la adición es capaz de reaccionar con el hidróxido cálcico liberado en los procesos de hidratación del cemento, para dar lugar a la formación de compuestos insolubles de carácter cementicio. Por último, el método de Feret, basado en los resultados mecánicos, da idea tanto de la capacidad como de la actividad de la adición, pero de sus resultados no se pueden deducir los procesos químicos causantes del incremento de resistencias mecánicas. La acción de una puzolana, desde ese punto de vista, difiere sensiblemente del comportamiento de una escoria. Ambas pueden determinar un incremento en la resistencia mecánica del conglomerante mixto que la contiene. Sin embargo, las causas por las que se produce tal proceso, difieren sensiblemente de un material a otro.

Del estudio de los resultados obtenidos por los tres métodos indicados, se deducen las siguientes consecuencias.

#### Capacidad de reacción.

Puede establecerse la siguiente clasificación de acuerdo con los resultados obtenidos a las dos horas de ensayo.

- 1º.- Ceniza ENSIDESA
- 2º.- Ceniza ENESA 72624
- 3º.- Ceniza ENESA 72660
- 4º.- Puzolana de Canarias
- 5º.- Puzolana de Ciudad Real
- 6º.- Escoria de ENSIDESA

La diferencia en los valores de sílice y alúmina soluble hallados en el tratamiento a media hora y dos horas, da también una idea de la actividad de la adición, de forma tal que aquella será más activa cuanto menor sea esta diferencia.

#### Grado de actividad de la adición

La clasificación de los materiales estudiados, de acuerdo con los resultados obtenidos por el ensayo de Fratini, establece el siguiente orden:

- 1º.- Ceniza ENSIDESA
- 2º.- Puzolana de Ciudad Real
- 3º.- Ceniza ENESA 72660
- 4º.- Ceniza ENESA 72624
- 5º.- Puzolana de Ciudad Real
- 6º.- Escoria de ENSIDESA

La concordancia de los resultados, obtenidos por los dos últimos métodos, con los del método de Feret, es manifiesta.

La pendiente de la curva K - % de adición, para la ceniza ENSIDESA, es más elevada que la correspondiente a todas las adiciones utilizadas, sobre todo en las primeras edades, lo que indica que se trata de una adición con una gran capacidad de reacción. Por otra parte, de la curva K - tiempo, se deduce que para esta adición la velocidad de reacción es muy intensa en las primeras edades.

En cuanto a las cenizas de ENESA, 72624 y 72660, de comportamiento muy análogo, de las curvas K - % de adición y K - tiempo se deduce que tienen una gran capacidad de reacción, pero con una velocidad pequeña en concordancia con los resultados de los ensayos químicos.

La puzolana de Canarias presenta una capacidad de reacción inferior a la de las tres cenizas. Sin embargo, su velocidad de reacción en las primeras edades es superior a la que presentan las dos cenizas de ENESA y casi comparable a la de la ceniza de ENSIDESA.

La puzolana de Ciudad Real presenta una capacidad de reacción inferior a la de las adiciones anteriormente estudiadas. La velocidad de reacción en las primeras edades es, sin embargo, superior a la de las cenizas ENESA.

El comportamiento de la escoria de ENSIDESA, atendiendo a la variación del coeficiente de Feret, demuestra que la velocidad de reacción en las primeras edades es elevada y similar a la de la puzo

lana de Canarias. Por otro lado, su contribución a la resistencia mecánica, también es considerable y del orden de la que ofrece la citada puzolana. Cuanto antecede confirma lo ya indicado anteriormente, es decir, que el método de Feret informa sobre la rapidez y contribución de la adición a las resistencias mecánicas, pero no dice nada respecto de los mecanismos que las originan que, según los ensayos químicos, deben ser totalmente diferentes a las del resto de las adiciones.

## 5.4. ESTUDIO COMPARATIVO GLOBAL

### 5.4.1. Consideraciones previas

Si es conocida la influencia beneficiosa que la presencia de una puzolana puede ejercer en el comportamiento mecánico-resistente de un cemento portland y la mayor resistencia química a la acción de determinados agentes agresivos que le comunica, no es menos cierto que, desde el punto de vista teórico, se está todavía lejos de conocer detalladamente las causas por las que se dan las circunstancias anteriormente expuestas.

A la difícil interpretación de las reacciones de hidratación del cemento portland, se unen las no menos complejas de la acción puzolánica. De ahí el interés de poder ir descifrando su verdadero mecanismo, que permitirá utilizar de forma lógica lo que, hasta este momento, no ha dejado de ser una práctica totalmente empírica.

Han sido muchos los trabajos realizados hasta la fecha para aclarar los efectos de las puzolanas. Recientemente, se ha publicado el realizado por P. Terrier y M. Moreau, (24) sobre el mecanismo de la acción puzolánica de las cenizas volantes en el cemento al que, por su interés, nos referimos de forma expresa.

En el trabajo de estos autores, se utilizan dos técnicas nuevas que, además de permitir profundizar en los procesos de hidratación, permiten caracterizar los productos que se forman.

Se trata de la observación microscópica, por transparencia, de láminas muy finas del producto hidratado y del empleo de la sonda de Castaing.

Por la primera, siguen los autores, la evolución morfológica de los materiales hidratados. Con la sonda de Castaing determinan la composición química de los productos formados.

De los resultados obtenidos por la observación microscópica, Terrier y Moreau, interpretan el proceso de hidratación de la siguiente forma:

En los espacios inicialmente ocupados por el agua aparecen, en el transcurso de los primeros días, cristales de portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) preferentemente en aquellos huecos que presentan mayor volumen. Entre los siete y noventa días, esos cristales aumentan de tamaño ocupando el espacio libre. Estos autores proponen designar tal formación de hidróxido cálcico como portlandita primaria. Al cabo de los noventa días, observan la aparición de una nueva generación de cristales de hidróxido cálcico que se sitúan entre los espacios libres que dejan los cristales de portlandita primaria y los granos de clinker.

Esta fase, que designan como portlandita secundaria, determina una unión más íntima entre los granos de clinker y la portlandita primaria.

Con objeto de conocer la influencia que la presencia de la adi

ción puede ejercer en los procesos de hidratación, los citados autores han extendido su estudio a mezclas de cemento-arena y cemento-ceniza. Para facilitar tal estudio, tanto desde el punto de vista microscópico como del uso de la sonda de Castaing, las mezclas fueron pulverizadas a un grado de finura sensiblemente inferior al habitual. En estas condiciones, observaron que la portlandita primaria tendía a agruparse alrededor de los granos de la adición, arena ó ceniza, comportándose ambas como inertes. Tal comportamiento, por parte de la ceniza lo atribuyen a la poca finura que la misma presenta.

Por otra parte, comprobaron que ni la presencia de la adición, ni su proporción modificaban, al menos a corto plazo, la cantidad de portlandita formada.

Siguiendo los procesos de hidratación de los cristales de silicato tricálcico, observaron que en primer lugar, el agua penetra en el cristal transformándole en silicato hidratado, al mismo tiempo que una parte de la cal pasa por difusión a la solución intersticial, donde cristaliza en forma de portlandita. Hasta la aparición de la portlandita secundaria, el silicato cálcico hidratado que se ha formado es isotropo. Sus bordes coinciden con los del cristal anhidro.

Después, el agua, sigue difundiéndose a través de esta capa y forma un nuevo tipo de silicatos cálcicos hidratados que son birrefringentes. Cuando la hidratación del grano es total, el silicato birre-



fringente se encuentra en el corazón del grano. Estos hechos, junto con los datos obtenidos con la sonda de Castaing les permite dar una teoría acerca de la hidratación de la alita, sobre la que se insistirá más adelante.

La observación de los cristales del silicato bicálcico demuestra un proceso de hidratación por el que un silicato hidratado ocupa el sitio del silicato anhidro. El proceso sin embargo es tan lento que, al cabo de un año, solo ha profundizado 6 micras.

Los aluminatos, por el contrario, se hidratan rápidamente, formando cristales aciculares birrefringentes, difícilmente identificables por el microscopio, pero en los que la sonda de Castaing demuestra la presencia de cal y alúmina.

Los citados autores, con sus propios datos y con los de trabajos precedentes, (Nacken, Trojer, Locher, Powers y Hansen (51) (52) (53) (54), elaboran una teoría acerca de la hidratación de la alita, con esta teoría se discuten los resultados obtenidos en nuestro trabajo y por ello, se comenta a continuación con algún detalle.

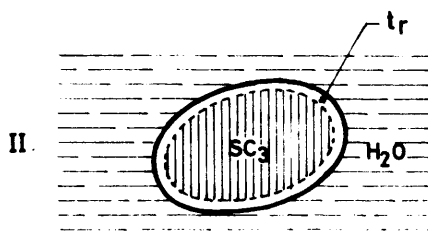
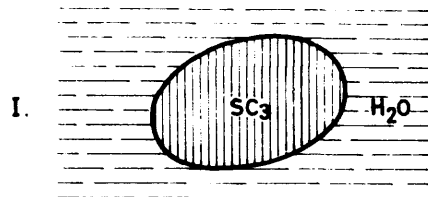
Los puntos fundamentales de esta teoría, que para mayor claridad se resaltarán mediante el esquema adjunto, son los siguientes.

En el momento en que el silicato tricálcico se pone en contacto con el agua (fase I); penetra en el cristal, lo disuelve parcialmente y se forma una zona, de unos angstroms de espesor, en toda su superficie,

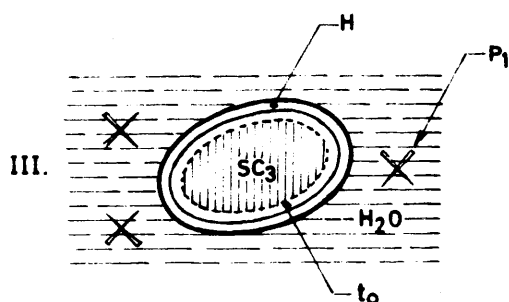
(fase II), en la que se encuentran los iones calcio que tienden a pasar a la solución, que ocupa los intersticios de la pasta. A esta zona de transformación la designan los autores por  $t_r$ .

En la solución acuosa intersticial aparecen los primeros gérmenes cristalinos de portlandita primaria (fase III) que se designan por  $P_1$ . Según los autores, la zona de transformación  $t_r$  se desdobra en otras dos. Una de ellas estable, formada por un silicato cálcico hidratado isótropo, pobre en cal (relación  $\frac{CaC}{SiC_2}$  aproximadamente de 1,65), cuyo contorno coincide con el original del cristal anhidro. A ella responde lo que en la fase III del esquema se designa con H. La otra zona,  $t_o$ , constituye el frente de hidratación que progresa hacia el interior del cristal. Se trata de un silicato cálcico hidratado, rico en cal, que es birrefringente. La reacción que tiene lugar en el frente de hidratación,  $t_o$ , es de naturaleza topoquímica, es decir que se produce una sustitución de iones calcio por iones hidrógeno sin que se modifique la estructura cristalina.

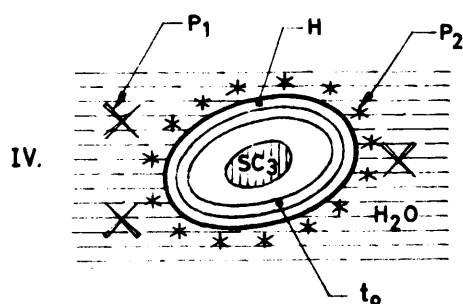
En la fase siguiente (fase IV) se inicia la aparición de portlanda secundaria ( $P_2$ ). La zona hidratada en el interior del cristal ha aumentado y ello determina el que se dificulte el proceso de difusión de la cal. hacia el exterior del cristal y del agua hacia su interior. Sin embargo la velocidad de difusión de la cal, disminuye mucho más rápidamente que la del agua. Por ello, la zona  $t_o$  del interior del cristal



$t_r$  = ZONA DE TRANSFORMACION



H = SILICATO CALCICO HIDRATADO, ISÓTROPO, POBRE EN CAL  
 $t_o$  = SILICATO CALCICO HIDRATADO, BIRREFRINGENTE, RICO  
 $P_1$  = PORTLANDITA PRIMARIA



$P_2$  = PORTLANDITA SECUNDARIA

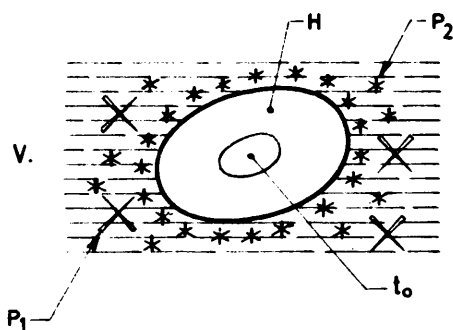


FIG. 93



se ensancha por ser más lenta su velocidad de transformación en H.

En esta fase, son perfectamente perceptibles por observación microscópica, las dos zonas  $t_0$  y H; la primera birrefringente, rica en cal y la segunda monorefringente, pobre en cal. Al final de la hidratación, el centro del cristal está ocupado por la fase  $t_0$  que, lentamente, tiende a transformarse en H por un proceso pseudomórfico.

Este mecanismo de reacción topoquímico y transformación pseudomórfica no es característico, exclusivamente, de la hidratación de la alita, dándose también en la hidratación de otros productos. Eipeltaufer lo describe en uno de sus trabajos sobre los procesos de hidratación del yeso.

#### 5.4.2. Consideraciones deducidas de la experimentación

El estudio de la evolución de cal en solución de un cemento mixto, en presencia de un exceso de agua, pone claramente de manifiesto que las adiciones de carácter puzolánico, reaccionan con el hidróxido cálcico liberado, para formar productos que disminuyen sensiblemente su concentración en la solución. El valor límite a que tiende la concentración de cal en solución, depende de la naturaleza de los productos que se forman, siendo aquél mínimo cuando la reacción da origen a la formación de silicatos monocálcicos hidratados. De los resultados experimentales se deduce igualmente que la velocidad de reac

ción de la adición con el hidróxido cálcico de la solución es función de la finura de aquélla.

Si se produce esa disminución en la concentración de hidróxido cálcico de la solución acuosa que, por exceso, está en contacto con la pasta de cemento mixto, es lícito pensar que, cuando aquel se amase con su agua normal el proceso descrito, se producirá con mayor intensidad en la solución acuosa intersticial. ¿Cual será este efecto en la hidratación de la pasta de cemento?. De acuerdo con el esquema de hidratación del silicato tricalcico dado por Terrier y Moureau, la disminución de la concentración de cal en solución, se traduce en un aumento del gradiente de concentraciones entre la fase hidratada y la solución intersticial y facilita con ello la difusión del hidróxido cálcico desde el frente de hidratación a la solución intersticial. Esta mayor facilidad de transporte determina, por un lado, el que la relación  $\frac{\text{CaC}}{\text{SiO}_2}$  del producto hidratado disminuya y que, como consecuencia, aumente la estabilidad química del mismo, pero, además, como el proceso que regula la velocidad de las reacciones de hidratación es, sin duda, la difusión del hidróxido cálcico desde el interior del grano hacía la solución intersticial, al acelerarse este último proceso, como consecuencia del aumento de gradiente de concentraciones, se acelera todo el proceso de hidratación.

De cuanto antecede se deduce que, la presencia de una adición en un cemento mixto modifica el mecanismo normal de hidratación de un cemento portland y en esa modificación influye no sólo la mayor o menor solubilidad de los productos que se forman, es decir su naturaleza, sino también la velocidad de la reacción, que determina la variación de la concentración del hidróxido cálcico liberado en la solución intersticial con el tiempo.

De acuerdo con A. Celani, M. Collepardi y A. Rio, se designa por "tenacidad" de una puzolana a la mayor o menor facilidad que aquélla presenta para retener el hidróxido cálcico.

En otras palabras, una puzolana será tanto más "tenaz" cuanto menor sea la concentración de hidróxido cálcico en solución que permiten la solubilidad de los productos formados por ella y el hidróxido cálcico.

Pero, no basta el concepto de tenacidad para definir la calidad de una puzolana. En efecto, tal propiedad nada dice respecto a la velocidad con que la puzolana es capaz de fijar el hidróxido cálcico, ni tampoco sobre la cantidad que puede retener, con mayor o menor tenacidad. Por ello, se propone definir otras dos características importantes del material puzolánico que son su "actividad" y su "capacidad" que, conjuntamente con la "tenacidad", permitan evaluar, de forma precisa, las principales características de la misma. En este orden de

ideas se define como "actividad" de un material puzolánico al conjunto de propiedades que determinan la velocidad con que es capaz de rebajar la concentración de hidróxido cálcico, desde el valor propio del cemento, con el que está mezclado, al determinado por su tenacidad.

De un modo similar, se define por "capacidad" de un material puzolánico a la propiedad de fijar mayor o menor cantidad de hidróxido cálcico, característica que será función de la mayor o menor cantidad de parte activa que presenta la adición.

La calidad de la adición será tanto mejor cuando en ella se dé la triple circunstancia de ser más activa, presentar una gran capa cidad y dar origen a productos muy insolubles, es decir, estar dotada de una elevada tenacidad.

La representación gráfica de la evolución de hidróxido cálcico libre en la pasta de cemento mixto confirma y pone de manifiesto este triple aspecto del comportamiento de la adición. De su estudio, es posible deducir la actividad, capacidad y tenacidad de la misma y, por ello, interpretar y justificar el comportamiento mecánico de la mezcla.

En términos generales, dicha representación gráfica, presenta tres tramos, perfectamente diferenciados, íntimamente relacionados con las propiedades enumeradas anteriormente.

Si se compara la evolución de la cal liberada en un cemento



puro con la que presenta el cemento mixto que lleva incorporado un material puzolánico, se observa que en este último, y en las primeras edades, se aceleran los procesos de hidratación, ya que para un tiempo determinado la concentración de hidróxido cálcico es superior a la que presenta la pasta de cemento puro. Pero, al cabo de un cierto tiempo se advierte, en el cemento mixto, que predominan los procesos típicos de la reacción puzolánica, en virtud de los cuales se produce una clara disminución en el valor del hidróxido cálcico libre en relación con los que para la misma edad presenta la pasta pura. Tal disminución en la concentración de hidróxido cálcico es tanto más rápida, en ese tramo de la curva, cuanto más activa es la adición utilizada. La disminución en la concentración de hidróxido cálcico se prolonga en el tiempo hasta llegar a un punto en que, de nuevo, empiezan a predominar los procesos de liberación de hidróxido cálcico, por parte de los componentes activos cemento, sobre los de fijación del mismo, por parte de la adición. Tal punto se determina fácilmente porque la curva presenta un mínimo y cambia de signo su pendiente. Ese punto se presenta tanto más tarde cuanto mayor es la cantidad de elementos activos, que contiene la adición, capaz de combinarse con el hidróxido cálcico, es decir que su aparición nos da una idea clara de la capacidad puzolánica del producto para una proporción determinada del mismo.

Al estudiar las resistencias mecánicas de los cementos mixtos,

y justificarlas, a la luz de los resultados obtenidos por los ensayos de de caracter químico y de las consideraciones deducidas de ellos, es tambien necesario tener en cuenta un factor de caracter netamente físico. Se trata del grado de empaquetamiento que se alcanza por la mezcla de los dos componentes, cemento puro y adición. De ello da cuenta la representación gráfica que indica la variación del coeficiente de Feret.

El grado de empaquetamiento de partículas de diferente tamaño ha sido estudiado por Westman y Hugill con aplicación directa a los productos cerámicos. Experimentalmente, encontraron los citados autores que, el grado de empaquetamiento para partículas de igual forma es independiente del tamaño y de la densidad de aquéllas. Igualmente, demostraron que, cuando se mezclan partículas esféricas de dos diámetros diferentes, el grado de empaquetamiento crece ó, lo que es lo mismo, el volumen de la mezcla disminuye cuando la diferencia de diámetros entre las partículas aumenta. Es interesante reseñar que, en la mezcla de partículas de dos diámetros diferentes, el volumen mínimo lo obtienen cuando aquéllas están en la proporción 70/30.

Además de la influencia que el grado de empaquetamiento de una mezcla puede tener en el comportamiento mecánico del conjunto, Westman y Hugill han demostrado que en él influye, de forma importante, las características mecánicas de las uniones que pueden establecer

se entre las partículas. Así, cuando aquella unión es de naturaleza más débil que la de las partículas que unen, la resistencia del conjunto aumenta con el grado de empaquetamiento. Por el contrario, cuando la resistencia mecánica de la unión es mayor que la propia de las partículas que unen, la influencia del grado de empaquetamiento en la resistencia del conjunto es inversa, es decir, cuanto mayor es el empaquetamiento menor es la resistencia.

Aplicando la teoría desarrollada por Westman y Hugill para los productos cerámicos al estudio de los cementos mixtos (ya que la naturaleza de ambos es muy similar) se puede deducir que el grado de empaquetamiento de tales mezclas aumenta cuando la finura de la adición es sensiblemente mayor que la del cemento base con la que está mezclado. Con ello, no solo se favorecerá un mejor comportamiento mecánico, desde el punto de vista físico, por el aumento del grado de empaquetamiento, sino que simultáneamente se aumentará la "actividad" y en cierto modo la "capacidad", propiedades ambas que también contribuyen a mejorar las resistencias mecánicas. En efecto, de acuerdo con la teoría de la hidratación, propuesta por Terrier y Moreau, la resistencia mecánica de las pastas de cemento es consecuencia, por una parte, de las uniones que se establecen entre los granos de clinker entre sí, y, por otra a las que se originan entre los cristales de portlandita primaria y los granos de clinker, a través de la portlandita secun-

daria. En el caso de los cementos mixtos, se producirán los mismos tipos de unión, pero sin duda con más rapidez que en el caso de la pasta pura, debido a la mayor rapidez con que se producen los procesos de hidratación. La menor cantidad de cemento puro que existe en un cemento mixto, se vé compensada por las uniones que aporta la adición puzolánica que, da la mayor estabilidad de los compuestos que se forman, determinan una mayor robustez de dicha unión, así como por el fenómeno de empaquetamiento, circunstancias ambas que tienden a mejorar la resistencia mecánica.

Queremos por último, dejar constancia de que la mayor resistencia química que presentan los cementos mixtos en relación con la del cemento puro, se debe por una parte, a la gran insolubilidad y estabilidad de los productos a que da lugar la reacción entre la parte activa de la adición y el hidróxido cálcico que se libera en las reacciones de hidratación del cemento y, por otra, a que la presencia de la adición modifica la naturaleza de los productos de hidratación, pues, como se ha dicho anteriormente, en ellas la relación  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$  es menor que la que presentan los productos de hidratación del cemento puro. De ahí su mayor estabilidad frente a los agentes agresivos.

De acuerdo con las consideraciones teóricas, expuestas anteriormente, que permiten interpretar de forma armónica los resultados experimentales obtenidos con las mezclas de cementos mixtos ob

jeto de este estudio, se llega a la conclusión que, para determinar la calidad de una adición puzolánica es preciso conocer las tres caracteristicas de la misma definidas anteriormente y que hemos designado como su "actividad", su "tenacidad" y su "capacidad".

A nuestro juicio, cualquier intento de establecer una clasificación basandose exclusivamente en un solo aspecto de los tres enumerados, no es correcto, pues, hasta ahora, ha sido necesario recurrir a la experimentación y obtener valores del comportamiento mecánico a largo plazo, para poder tener un criterio seguro sobre la calidad del producto de adición. Porque, es evidente que, un material puzolánico que sea muy activo y que, por lo tanto, sea capaz de modificar en las primeras edades los procesos de hidratación del cemento con el que está mezclaco, puede agotarse rápidamente, es decir, presentar una capacidad pequeña ó dar lugar a la formación de compuestos poco estables, que contribuyen escasamente a incrementar las resistencias mecánicas y químicas del conglomerante mixto que lo contiene, mientras, que otro aparentemente no tan activo, en las primeras edades, puede presentar una gran capacidad y una gran tenacidad, lo que determina que su función en el tiempo, sea mucho más prolongada, los productos de reacción mucho más estables circunstancias ambas que en definitiva se traducen en un mejor comportamiento mecánico del conglomerante.

Interesa, por tanto, poder evaluar, en la forma más rápida y con la mayor precisión posible este triple aspecto del comportamiento de la adición y de acuerdo con lo deducido de este trabajo se propone a tal fin, los siguientes métodos de ensayo:

#### Actividad de un material puzolánico.

Un material puzolánico será tanto más activo cuanto más rápidamente sea capaz de fijar el hidróxido cálcico liberado por el cemento, durante su proceso de hidratación. Por ello la pendiente de la curva de la representación gráfica que dá la variación de la concentración de hidróxido cálcico, del líquido en contacto con un cemento mixto que se ha amasado con un exceso de agua, nos permite, desde las primeras edades, conocer la actividad del producto de adición.

#### Tenacidad de un material puzolánico.

Un material puzolánico será tanto más tenaz cuanto más insolubles sean los productos de reacción a que dá lugar con el hidróxido cálcico liberado por el cemento, durante su hidratación.

Del ensayo propuesto para determinar la actividad de un material puzolánico es también posible evaluar la tenacidad del producto ya

que éste será tanto más tenaz cuanto más bajo sea el valor mínimo asintótico de la curva de variación de la concentración de hidróxido cálcico en solución.

#### Capacidad de un material puzolánico

Un material puzolánico será tanto más "capaz" cuanto mayor sea la proporción de elementos activos que contenga, susceptibles de reaccionar con el hidróxido cálcico liberado por el cemento portland durante su hidratación.

La determinación del contenido de elementos activos puede llevarse a cabo por el método propuesto por la A.S.T.M. Se sugiere a tal fin, que el ensayo se realice a dos tiempos diferentes. La diferencia entre los valores hallados a esos dos tiempos, da también una idea de la actividad del material puzolánico, siendo tanto más activos cuanto menor es esa diferencia. Si se quiere utilizar este resultado como base de clasificación de los materiales, se debe referir la diferencia hallada en forma porcentual en relación al valor obtenido para las dos horas de tratamiento. Como es de preveer, la finura de la adición es un factor importante que es necesario tener en cuenta cuando se trata de evaluar sus características. Al aumentar la finura, aumenta sensiblemente su actividad e influye, en cierto modo, en la capacidad, por tratarse en definitiva, de un fenómeno de reacción superficial en el que se forman productos muy insolubles, que dificultan la difusión. En la tabla nº 44 se dan las características de los materiales empleados en este estudio.

Cuadro del comportamiento de las adiciones con el cemento Rezola.					
Adición	Actividad	Tenacidad	Capacidad 1/2 h. 2 h.	Diferencia en %	
Puzolana C. Real	20 días	9,0 mm/1	15,5% 19,6%	20,5%	
Puzolana de Canarias	5 días	2,0 mm/1	20,8% 24,9%	16,5%	
Ceniza ENESA 72624	30 días	2,0 mm/1	18,2% 34,3%	47,0%	
Ceniza ENESA 72660	20 días	1,8 mm/1	16,0% 31,6%	35,0%	
Ceniza ENSIDESA	6 días	1,0 mm/1	38,7% 44,4%	12,5%	
Escoria ENSIDESA	20 días	10,0 mm/1	4,5% 6,6%	31,0%	

Con objeto de evaluar, en su conjunto, las características de los materiales de adición, en lo que se refiere a su actividad, tenacidad y capacidad, y de acuerdo con los resultados experimentales, se propone seguir los siguientes criterios de calidad.

#### Actividad

En la representación gráfica concentración de cal en función del tiempo, del ensayo de Fratini, se toma como medida de la actividad, el tiempo que tarda la concentración en tomar un valor asintótico. Será una adición tanto más activa cuanto menor sea ese tiempo.

Con este criterio se establece la siguiente clasificación:

Muy activa	Menos de 4 días.
Activa	de 4 a 8 días.
Moderadamente activa	de 8 a 16 días.
Poco activa	de 16 a 40 días.
Inerte	más de 40 días.



## Tenacidad

De la misma representación gráfica utilizada para la actividad, es posible deducir la tenacidad de la adición. La tenacidad viene dada por el valor asintótico de la concentración de hidróxido cálcico.

Una adición será tanto más tenaz cuanto menor sea ese valor.

Con este criterio se establece la siguiente clasificación:

Muy tenaz	Menos de 2 mM/1
Tenaz	de 2 a 3 mM/1
Moderadamente tenaz	de 3 a 6 mM/1
Poco tenaz	más de 6 mM/1

## Capacidad

Esta propiedad, como se ha indicado anteriormente se evalúa por el método propuesto por la A.S.T.M.

Como medida de capacidad se toma el valor expresado en tanto por ciento de la fracción solubilizada a las dos horas de tratamiento.

Una adición será tanto más capaz cuanto mayor sea el porcentaje solubilizado.

De acuerdo con este criterio se establece lo siguiente:

Muy capaz	Más del 35 %
Capaz	del 25 al 35 %
Moderadamente capaz	del 15 al 25 %
Poco capaz	menos del 15 %

Según la clasificación establecida y teniendo en cuenta los resultados consignados en el cuadro resumen del comportamiento de las adiciones utilizadas en este estudio, se puede predecir las características de los cementos mixtos fabricados con ellas.

#### Puzolana de Ciudad Real

Actividad	Poco activa.
Tenacidad	Poco tenaz.
Capacidad	Moderadamente capaz.

Por su poca actividad y tenacidad, la presencia de esta adición en un cemento mixto influirá poco en los procesos de hidratación del cemento base, sobre todo en las primeras edades (Poca actividad).

Por ser poco activa y moderadamente capaz su acción será de máxima intensidad en el periodo de tiempo comprendido entre 180 y 360 días.

La influencia de esta puzolana en el cemento mixto no puede deducirse directamente de los valores de resistencia mecánica en función del tiempo. Sin embargo, tal circunstancia se pone de manifiesto estudiando la variación del coeficiente de Feret con el tiempo.

#### Puzolana de Canarias

Actividad	Activa
Tenacidad	Muy tenaz
Capacidad	Moderadamente capaz.

Por ser activa y muy tenaz la presencia de esta adición en el cemento mixto, influirá mucho en los procesos de hidratación del cemento base, sobre todo a corto y medio plazo. Cuando la proporción de adición, en el cemento mixto, sea elevada, su influencia persistirá aún a edades avanzadas. Su efecto se podrá apreciar de forma directa en los valores de resistencia mecánica que será superiores a los del cemento puro, desde las primeras edades, sobre todo para aquellas mezclas cuya proporción sea inferior a la 70/30.

Ceniza ENESA 72660

Actividad	Foco activa
Tenacidad	Muy tenaz
Capacidad	Capaz

Su comportamiento e influencia es similar a la ceniza ENESA 72624.

Ceniza ENSIDESA

Actividad	Activa
Tenacidad	Muy tenaz
Capacidad	Muy capaz.

Por ser activa, muy tenaz y muy capaz, influirá profundamente en los procesos de hidratación del cemento desde las primeras edades dando lugar a la formación de productos muy estables. Su acción persistirá a edades muy avanzadas.

### Escoria de ENSIDESA

Actividad	Moderadamente activa.
Tenacidad	Nula
Capacidad	Nula

Los resultados obtenidos demuestran que la escoria de ENSIDESA no es un material puzolánico. Su contribución al aumento de resistencia se debe a otras causas diferentes de las atribuidas a la acción puzolánica.

La correspondencia entre la clasificación que se establece basada en los ensayos químicos y la que corresponde, de acuerdo con su comportamiento, es totalmente satisfactoria.

### Influencia de la finura de la adición, en la actividad puzolánica.

En la tabla que sigue puede apreciarse cómo se modifica la actividad de un material puzolánico al aumentar su finura de molido.

Influencia de la finura de la actividad de la adición		
Material	Superficie específica	Actividad
Ceniza ENESA 72624	1.446	Poco activa (30 días)
	2.950	Moderadamente activa (12 días)
	5.810	Activa (3 días)
Ceniza ENESA 72660	1.600	Moderadamente activa (20 días)
	3.000	Moderadamente activa (12 días)
	6.350	Activa (6 días)

Como se puede observar, basta esta simple exposición de datos para poner en evidencia la enorme influencia que tiene la finura en la "actividad" de una adición.

## 6. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo pueden resumirse así:

### a) Propiedades fundamentales de una adición puzolánica

Desde el punto de vista químico, para caracterizar una adición puzolánica se han definido tres propiedades fundamentales denominadas "actividad", "tenacidad" y "capacidad" puzolánica. La "actividad" da cuenta de la velocidad de las reacciones puzolánicas, la "tenacidad" informa acerca de la naturaleza de los productos que se forman, y, finalmente la "capacidad" indica la proporción de materiales activos que contiene la adición capaz de reaccionar con el hidróxido cálcico.

Desde el punto de vista físico, se define el grado de empaquetamiento, como la disminución de volumen que experimentan los materiales granulares al ser mezclados y constituye, sin duda el factor físico de mayor importancia en el comportamiento de un cemento mixto.

### b) Influencia de la adición puzolánica en la resistencia química y mecánica de los cementos mixtos.

Las adiciones puzolánicas, no sólo contribuyen al aumento de resistencia química y mecánica por formar compuestos muy insolubles, de carácter cementicio, con el hidróxido cálcico liberado en la

hidratación del cemento portland, sino que también lo hacen porque su presencia modifica el mecanismo de hidratación del cemento, dando lugar a la formación de silicatos cálcicos menos básicos, que son mucho más estables químicamente y que tienen mejores características mecánicas.

c) Influencia del cemento portland base

El cemento portland base, siempre que tenga una proporción apreciable de silicato tricálcico, no afecta sensiblemente al comportamiento de la adición.

d) Influencia de la finura de la adición

La finura de la adición, afecta fundamentalmente a su "actividad" y al grado de empaquetamiento del cemento mixto.

e) Proporción idónea de cemento-adición

Cuando la superficie específica de la adición es al menos tres veces mayor que la del cemento, el empaquetamiento máximo se consigue con la proporción 70/30, lográndose con ello los cementos mixtos de mejores propiedades. De todas formas, con una buena adición y con proporciones del 50/50 y aún más pobres de cemento, se pueden conseguir cementos de resistencias mecánicas altas y muy buena resistencia química.

f) Ensayos que se proponen para caracterizar una adición

Para caracterizar una adición, se estima necesario y suficiente, conocer su "actividad", "tenacidad" y "capacidad", así como su análisis granulométrico y, en ciertos casos, su contenido en residuos inquemados.

La "actividad" y "tenacidad" se propone sean determinadas por el ensayo de Fratini modificado, tal como se describe en el apartado 4.3.2. y 5.3.2.

La "capacidad" se propone sea determinada por el método de A.S.T.M. modificado, tal como se describe en los apartados 4.4.1. y 5.3.2.

El análisis granulométrico se puede hacer con el turbidímetro de Wagner ó bien se puede determinar la superficie específica de la adición con el permeabilímetro de Blaine. El primer método es, sin duda, mucho más completo, pero tiene un cálculo más laborioso.

Finalmente, cuando se trata de cenizas volantes, se determinarán los residuos, bien por el método propuesto por A.S.T.M. ó bien empleando el análisis térmico diferencial.

g) Aumentos previsibles en las resistencias mecánicas de los cementos mixtos.

Para los cementos mixtos, preparados con una relación cemento/adición de 70 a 30, si la adición puzolánica presenta una acti-



dad menor a seis días, una tenacidad inferior a 2 mM/l de  $\text{CaO}$ , una capacidad superior al 35 % y una superficie específica al menos tres veces mayor que la del cemento portland base, cabe esperar resistencias mecánicas mejores, en un 10 % ó más, que las obtenidas para el cemento portland sin la adición, siempre que el tiempo de curado sea superior a 28 días.

## 7. RECCOMENDACIONES.

Como consecuencia de esta investigación se recomienda:

- a) Estudiar nuevos procedimientos para determinar las tres propiedades fundamentales de los materiales puzolánicos.
- b) Buscar nuevos productos superpuzolánicos que ayudarían a fabricar conglomerantes hidráulicos de mejores características que los actuales.
- c) Estudiar los efectos de la molturación conjunta y determinar en que casos es beneficiosa y en cuales no.
- d) Estudiar las pastas de cementos puzolánicos utilizando técnicas de microscopía electrónica.
- e) Estudiar la resistencia a los sulfatos de las pastas de cementos puzolánicos, en función de las propiedades fundamentales de las adiciones.
- f) Estudiar la influencia de las adiciones puzolánicas en el calor de hidratación de los cementos mixtos fabricados con ellas y relacionar lo con las propiedades fundamentales de las adiciones.
- g) Estudiar los factores de calidad implicados en el coeficiente de Feret.

## 8. A P E N D I C E.

### 8.1. METCDOC DE WAGNER. (turbidímetro)

En el apéndice solo se trata la parte de cálculo pues lo concerniente al aparato, reactivos y procedimientos ya se trató ampliamente en la Memoria.

#### 8.1.1. Cálculos

Para estudiar el procedimiento seguido se desarrolla a continuación un ejemplo completo, en el que se calcula la superficie específica y la curva granulométrica.

Datos.

Muestra: Cemento Rezola.

Por ciento que pasa por el tamiz nº 325 (A.S.T.M.)  $r = 81,3$

Temperatura 20°C.

Fecha 1º de Mayo de 1967

Densidad de la muestra  $P_1$ : 3,15 gr/cm<sup>3</sup>

Densidad del medio dispersante  $P_2$ : 0,80978

Viscosidad del medio dispersante: 0,02948 poises

Altura hasta la rendija medida desde la superficie del líquido

$h$ : 3,5 cm.

Teniendo en cuenta las fórmulas para calcular los tiempos,

la superficie específica y los por cientos en peso de las partículas cuyo diámetro es menor que  $d_x$ , que se dan en el apartado 4.2.2. de la Memoria, los resultados se pueden ordenar en forma de las siguientes tablas tal como se indica:

<u>d</u>	<u>Tiempo (sg.)</u>	<u>I<sub>d</sub></u>	<u>log. I<sub>d</sub></u>
60	22,4	22,6	1,5000 * (a)
55	26,7	22,8	1,3579
50	32,3	23,3	1,3673
45	39,9	23,8	1,3765
40	50,5	24,6	1,3927
35	66,0	25,5	1,4065
30	89,8	26,8	1,4281
25	129,4	28,4	1,3533
20	202,2	31,2	1,4941
15	359,5	35,5	1,5502
10	808,9	41,5	1,6180
7,5	1438,0	46	1,2470 * (b)
			17,1916

log. I<sub>60</sub> 1,3541  
log. I<sub>7,5</sub> 1,6627  
\* (a) 0,75 log. 100  
\* (b) 0,75 log. I<sub>7,5</sub>

$$1/10 (\sum d \lg. I) = \sum - 11,5 \lg. I_{60}$$

$$1/10 (\sum d \lg. I) = 17,1916 - 15,5721 = 1,6195.$$

$$S = \frac{120 \times 0,6459 \times 81,3}{3,15 \times 1,6195} = 1,235 \text{ cm}^2/\text{gr.}$$

Para obtener los por cientos en peso cuyo cálculo es muy laborioso, se puso a punto el sistema de cálculo en forma de tabla que se recoge a continuación.

Muestra: Cemento Rezola

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
y	lgIy	(2) <sub>-1</sub> (2)	(1) <sub>+</sub> (1)	(3)x(4)	(6) <sub>-1</sub> +(5)	(0).(6)
-	2	-	-	-	-	-
7,5	1,6627	0,3373	7,5	2,5297	2,5297	12,6628
10	1,6180	0,0447	17,5	0,7822	3,3119	16,5782
15	1,550	0,0678	25	1,6950	5,0069	25,0628
20	1,4941	0,0561	35	1,9635	6,9704	34,8914
25	1,4533	0,0408	45	1,8360	8,8064	44,0819
30	1,4281	0,0252	55	1,3860	10,1924	51,0197
35	1,4065	0,0216	65	1,3392	11,5316	57,7233
40	1,3927	0,0138	75	1,0350	12,5666	62,9042
45	1,3765	0,0162	85	1,3770	13,9436	69,7969
50	1,3673	0,0092	95	0,8740	14,8176	74,4642
55	1,3579	0,0094	105	0,9870	15,8046	79,1125
60	1,3541	0,0038	115	0,4370	16,2416	81,2999

$$R = 81,3$$

$$(0) = \frac{R}{(6)_{60}} \equiv \frac{81,3}{16,2416} = 5,00564$$

Notas : ( )<sub>-1</sub> Indica el número superior de la columna reseñada

( )<sub>+</sub>1 " " " inferior " " " "

( )<sub>60</sub> " " " correspondiente a y.60

## 8.2. METCDO MVD.

### 8.2.1. Reactivos

Ester aceto-acético (acetoacetato de etilo), de grado anhidro y de calidad r.p.a. tal como el preparado por la firma May & Baker.

Alcohol isobutílico, de grado anhidro y calidad r.p.a. tal como el preparado por la firma May & Baker.

Indicador azul de Timolt.

Acido perclórico del 60 % de calidad r.p.a.

### 8.2.2. Preparación de soluciones

Disolvente, 450 ml de acetoacetato de etilo y 3.000 ml. de alcohol isobutílico.

Indicador, 0,1 gr. de azul de Timol disuelto en 100 ml. de alcohol isobutílico.

Solución ácida, para preparar una solución aproximadamente 0,2N de ácido perclórico, se toman 21,8 ml. de ácido perclórico del 60 % y se llevan hasta 1.000 ml con alcohol isobutílico.

Para estandarizar la solución ácida se puede seguir, en principio, el método que recomienda A.S.T.M. para estandarizar las soluciones de acetato amónico en la norma C 114-53; sec. 31 (c).

El óxido cálcico se obtuvo a partir de carbonato cálcico de

calidad r.p.a., y en la neutralización se emplearon muestras dobles de aproximadamente 0,1 gr. que se extrajeron con 70 ml. de disolvente.

La extracción, filtración y neutralización fueron realizadas como se describe más tarde.

#### 8.2.3. Equipo

Refrigerante recto de agua con los extremos esmerilados para adaptar un erlermeyer en la parte inferior y un tubo conteniendo ascarita y cal sodada en la parte superior.

Embudo tipo Büchner equipado con disco filtrante de vidrio boro-silícico de 350 ml. de capacidad y de grado F de prosidad.

#### 8.2.4. Sistema de vacío.

Para desecar las muestras se instaló un sistema de vacío. El sistema consta tal como puede verse en la Fig. 1, de un recipiente de acero inoxidable con cierre hermético, donde se colocan las muestras que se desean desecar, el cual se conecta a una bomba rotativa y a un vacuómetro de tipo Pirani. Intercalada entre la bomba y la cámara donde se hace el vacío, se coloca una trampa para retener la humedad, evaporada de las pastas, de forma que esta no contamine el aceite de la bomba. La trampa consiste en un recipiente de



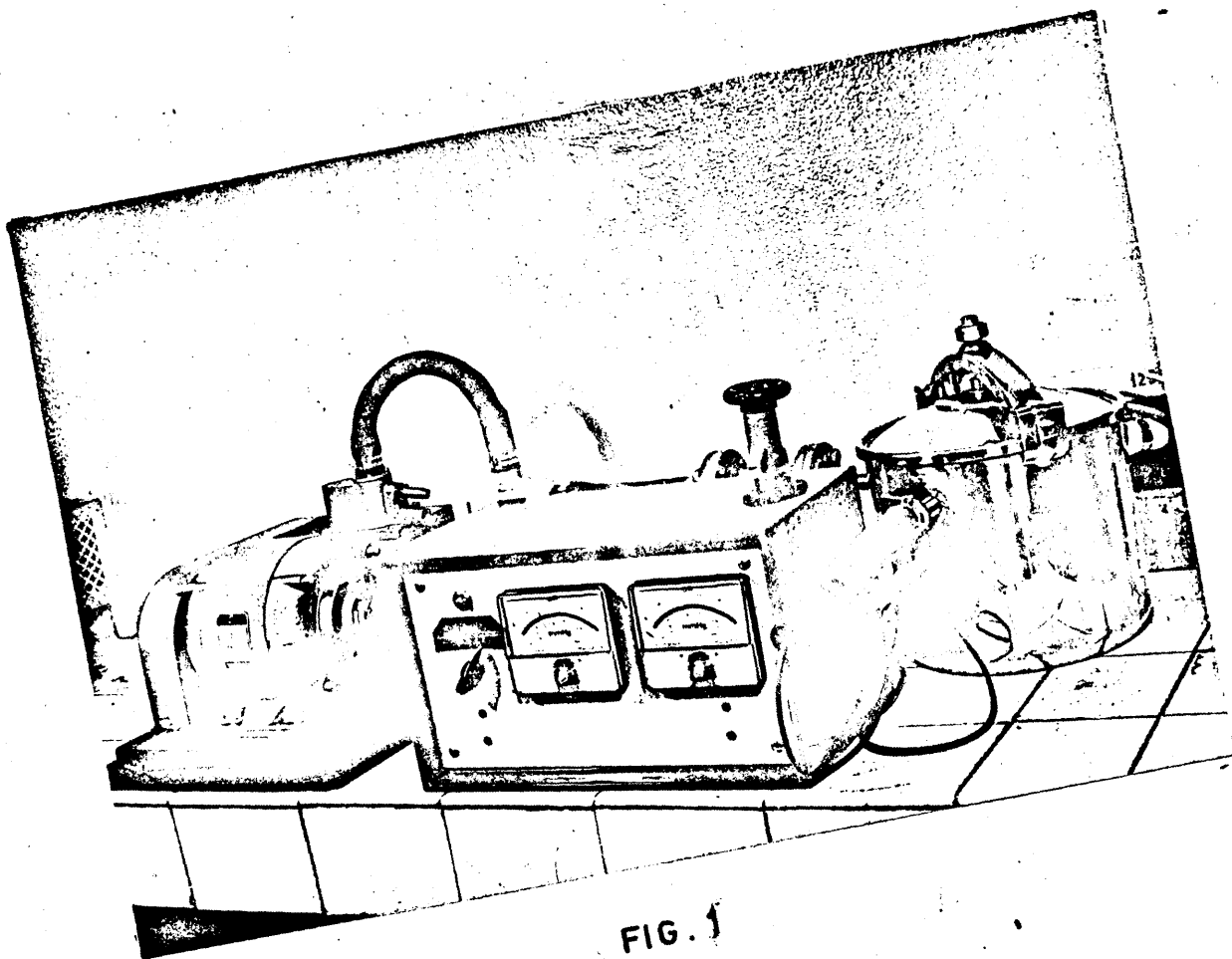


FIG. 1



vidrio lleno de un producto granular artificial denominado tamices moleculares, tipo 4 A, fabricado por la firma comercial Unión Carbide. Los resultados obtenidos usando este producto superan sensiblemente los conseguidos con  $P_2O_5$  ya que la tensión de vapor del agua retenida es bastante menor.

#### 8.2.5. Procedimiento

Moler y tamizar la muestra de cemento de acuerdo con el procedimiento estandar de A.S.T. para la determinación de cal libre. Desecar la muestra a vacío durante 72 horas. Medir 70 ml. de la solución de ester aceto-acético y alcohol isobutílico en la proporción 3/20, y ponerlos en un matraz Erlermeyer. Pesar exactamente 1 gr. de la muestra de cemento ya preparada y colocarla dentro dentro del matraz Erlermeyer.

Ajustar el refrigerante de agua previamente equipado con el adaptador que contiene ascarita y cal sodada y hervir a reflujo durante una hora. Quitar el refrigerante, colocar un tapón y dejar enfriar. Luego filtrar a vacío usando el embudo Büchner. Lavar el frasco y el residuo que queda sobre el embudo con 50 ml. de alcohol isobutílico. Añadir 10 o 12 gotas de la solución de indicador y neutralizar con la solución titulada de ácido perclórico hasta que el color de la solución vire de un tinte amarillo a otro rojizo.



Por consiguiente en el ejemplo que estamos desarrollando será:

Equivalente en CaO de la solución ác. perclórico:

1 ml. = 0,001 gr. CaO

$$\text{CaO} = \frac{9,7 \times 0,001}{0,1}$$

esto es 0,097 gr. CaO / gr. de cemento.

### 8.3. METODO DE FRATINI.

#### 8.3.1. Reactivos

Acido clorhídrico de calidad r.p.a. tal como el fabricado por Probus:

Oxalato amónico de calidad r.p.a. (Probus)

Indicador, naranja de metilo.

#### 8.3.2. Preparación de soluciones

Solución de ácido clorhídrico 0,1N.

Solución de oxalato amónico al 5 %.

Solución de permanganato 0,05N

Solución de naranja de metilo.

Todas la soluciones se preparan siguiendo las normas clásicas descritas en cualquier libro de análisis.

### 8.3.3. Procedimiento

En un matraz Erlenmeyer de 300 ml. fabricado con polietileno duro, se añade con una pipetta 100 ml. de agua destilada y desionizada y se coloca en un termostato regulado a 40°C, con el fin de regular la temperatura del sistema.

Se añaden al matraz, por medio de un embudo,  $20 \pm 0,01$  gr. del cemento mixto que se desea examinar. Se tapa con un tapón de goma o corcho que ajuste perfectamente y se agita enérgicamente durante veinte segundos para evitar la aglomeración de granos en el fondo del matraz. Se tendrá en cuenta que todas las operaciones que se realicen fuera del termostato no duren más de dos o tres minutos.

Se deja el matraz en el termostato durante el tiempo que se desea, asegurándose de que esté colocado sobre un plano horizontal para que la capa de cemento que sedimenta sea uniforme.

Pasado este tiempo se filtra el líquido lo más rápidamente posible utilizando a tal fin un crisol de placa filtrante. Se recoge el filtrado en un matraz provisto de tapón esmerilado y se deja enfriar la solución hasta la temperatura ambiente. Por medio de una pipeta de precisión se toman cincuenta ml. de extracto acuoso, se llevan a un vaso y se determina la alcalinidad total valorando con ácido clorhídrico 0,1N y utilizando como indicador anaranjado de metilo.

Una vez alcanzado el punto final de la valoración, se alcaliniza el líquido con unas gotas de amoníaco concentrado. Se lleva a ebullición y se precipita el calcio con una solución de oxalato amónico al 5 %. Se deja el vaso sobre el baño de maría 15 minutos, se filtra el precipitado y se lava el papel de filtro con el residuo utilizando agua destilada fría. Se separa el filtro del embudo y se adhiere desplegado a la pared interior del vaso donde se hizo la precipitación con un chorro de agua caliente. Sin separar el filtro de la pared del vaso, se completa el volumen con agua destilada hirviendo hasta unos 200 ml. se agregan 10 ml. de ácido sulfúrico (1:1) y se calienta hasta que se inicia la ebullición. Se valora añadiendo solución de permanganato potásico 0,05N hasta color rosado persistente y, una vez alcanzado éste, se deja caer el filtro en la solución y se sigue añadiendo solución de permanganato hasta obtener de nuevo el color rosado persistente durante 10 segundos.

#### 8.3.4. Cálculos

Para determinar la alcalinidad total expresada en mM/l se puede emplear la fórmula

$$\text{CHmM/l} = \frac{A \times N \times 1.000}{V}$$

en la que

A = ml de ClH gastados en la valoración.

N = normalidad real del ClH empleado.

V = ml. de solución acuosa analizada.

La concentración de H.C. expresada en mM/l. se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{CaO mM/l.} = \frac{V \times E \times 20}{0,056}$$

V = ml. de solución de permanganato gastados en la valoración.

E = equivalente en CaO de un ml. de la solución de Mn C<sub>4</sub> K.

#### 3.4. METCDO DE FERET.

Los cálculos de este método, como ya se ha dicho, se basan en los datos de resistencias mecánicas por lo cual no se describen los detalles de equipo y procedimiento.

##### 8.4.1. Cálculos

A partir de los datos de proporción de mezcla y resistencias mecánicas, se elabora la tabla siguiente para facilitar el cálculo y obtener los datos recogidos en los gráficos que se dieron en el capítulo de resultados de esta Memoria.



C/C + P	R <sub>28</sub>	R <sub>90</sub>	R <sub>180</sub>	R <sub>360</sub>	C/a	K <sub>28</sub>	K <sub>90</sub>	K <sub>180</sub>	K <sub>360</sub>
0,5					1,0				
0,6					1,2				
0,7					1,4				
0,8					1,6				
0,9					1,8				
1,0					2,0				

En la que

C = cemento (Kg)

P = adición (Kg)

R<sub>d</sub> = Resistencia mecánica a compresión después decurados

"d" días (Kg/cm<sup>2</sup>.)

a = agua (Kg)

$\rho_c$  = densidad del cemento (Kg/m<sup>3</sup>)

K<sub>d</sub> = coeficiente de Feret a la edad "d" calculado a partir

de la fórmula

$$K_d = R_d \frac{\frac{C}{a} + \frac{\rho_c}{a}}{\frac{C}{a}}^2$$

que se deduce fácilmente a partir de la fórmula (II) del apartado 4.4.1.

de la Memoria, teniendo en cuenta que  $\rho' = P/V$ .

### 8.5. CARACTER ZECLITICO DE LAS ADICIONES.

Los resultados de los ensayos para determinar el caracter zeolítico de las adiciones, cuya descripción ya se hizo anteriormente, muestran un neto caracter negativo para todos los materiales de adición usados en esta investigación. Por esta causa se recogen los resultados en la tabla que se incluye a continuación, en lugar de hacer lo en la Memoria.

M A T E R I A L	A	B	D	Capacidad ceolítica
	gr.CaO/gr.	gr.CaC/gr.	gr.CaO/gr.	gr.CaC/gr.
Ceniza ENESA 72660	0,2346	0,0031	0,2370	0,0007
Ceniza ENESA 72624	0,2346	0,0026	0,2356	0,0016
Ceniza ENSIDESA	0,2346	0,0041	0,2377	0,0010
Puzolana de C.Real	0,2346	0,0020	0,2331	0,0035
Puzolana de Canarias	0,2346	0,0005	0,2177	0,0174

Las letras que encabezan cada una de las columnas corresponden a las que se indican en la descripción que se hizo del método en el capítulo de Técnicas Experimentales de la Memoria.

## B I B L I O G R A F I A

- (1) Turrliciani R. the Chemistry off Cements (1.964)
- (2) Tavasci B. Il Cemento 43.4.25 (1.946)
- (3) Tavasci B. Il Cemento 45.3.114 (1.948)
- (4) Lea F.M. and Desch C.H. "The Chemistry of Cement and Concrete" (1.956)
- (5) Turrliciani R. y Schippa G. Ric. Sci. 24.600 (1.954)
- (6) Malquoi G. y Sersale R. Ind. Ital. Cemento 29.115 (1.959)
- (7) Sersale R. Silicates Industr. 25.409 (1.960)
- (8) Sersale R. R.C. Soc. Min. Ital. 17.499 (1.961)
- (9) Iler R.K. "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates p. 280 (1.955) (Cornell University Press, Ithaca).
- (10) Turrliciani R. y Conrradini G. Ind Ital. Cement 29.1126 (1.959)
- (11) Turrliciani R. y Conrradini G. Ind. Ital. Cement 31.493 (1.961)
- (12) Alonso J.L. Tesis Doctoral (1.965)
- (13) Feret R. Rev. Mater. Constr. 281.41.282.85. (1.933)
- (14) Sierra R. Bull Liasson Lab. Rout. 28. D-3 (1.967)
- (15) Rio A. Ann. Chim. appl. 44.648 (1.954)
- (16) Parisi F. Ind. Ital. Cemento 29.15 (1.932)
- (17) Turrliciani R y Schippa G. Ric. Sci. 26.3387 (1.954)
- (18) Sersale R y Sabatelli V. R.C. Accad. Napoli. 27.4.263 (1.960)

- (19) Sersale R. y Sabatelli V. R.C. Accad. Napoli. 28.4.45 (1.961)
- (20) Celani A., Colleopardi M. y Rio A. Rev. Mat. de Const.  
614.433 (1.967)
- (21) Lea F.M. Química del Cemento (1.956)
- (22) Bogue S. Química del Cemento (1.955)
- (23) Turriciani R. Silicates Industr. 23.181 y 265 (1.954)
- (24) Terrier P. y Moreau M. Rev. Mat. de Const. 613.379 (1.967)
- (25) Brownmiller L.T. Proc. Amer. Concrete Inst. 39,193-210  
(1.943)
- (26) Lea F.M. Proceeding of the Symposium on the Chemistry of  
Cements. (Stockolm) p.460 (1.933)
- (27) Van der Burgh A.J.P. Chen. Weekbl. 29.616 (1.932)
- (28) Anstett F. Rev. Mater. Const. 162.51 (1.923)
- (29) Turriciani R. y Rio A. Ind. Ital. Cement. 27.145 (1.957)
- (30) Wagner L.A. Proceeding A.S.T.M. Vol. 33 Part. II P. 553  
(1.933)
- (31) States M.N. A.S.T.M. Vol. 39 (1.939)
- (32) B.C.E. nº 109 6-5-1.964 y B.C.E. nº 222 15-9-1.964
- (33) Mets G.A. "Aplication of X-Ray Analysis for Examination of  
the Mineral Composition of Shale Fly-ash. Stantsezol'nye  
Materialy y Shoitel 89-94 (1.955)

- (34) Simmos H.S. y Col. "An. X-Ray Study of Pulverized Fuel Ash."  
J. Appl. Chem. 10.8.323-363 (1.960)
- (35) Yamaguchi G. Col. "X-Ray Study for Evaluating the Activity of  
Pozzolans" Semento Gijutsu Ineupo 19 214-21 (1.956)
- (36) Leonard R.J. "Pozzolani Reactivity Satudy of Fly-ash" Highway  
Research Brard. 231.1-17 (11.959)
- (37) Turriciani R. y Rio A. "High Chemical Resistance Pozzolanitic  
Cements" Fourth Intern. Symposium Chem. Cemt. (Washington)  
(1.960)
- (38) Fratini N. Ann. Chim. Appl.. 39.41 (1.949)
- (39) Bessey G.E."Prac. Symposium on Chemistry of Cements"  
(Stockholm) p.285 (1.938)
- (40) Assarson G. Zeement-Kalk-(Gips 7.167 (1.954)
- (41) Pressler, E. Brunauer y L. Kantro. Analytical Chemistry V.28  
Mayo (1.956)
- (42) Franke B.Z. Anorg. Allgem.. Chem. 247.180 (1.941)
- (43) Pressler E. Brunauer S. Kamtro L. y Weise C.H. Analytical  
Chemistry v. 33. p.877 (1.961)
- (44) Sestini Q. y Santarelli L. Ann. de Chim. Appl. v.26 p.193  
(1.944)
- (45) Fratini N. Ann. Chim. Appl.. 39.41 (1.949)

- (46) Fratini N. Ann.Chim. Appl. 40.461 (1.950)
- (47) d'Anselme R. Bull Soc. Chim. (3) 29.375 (1.903)
- (48) Hedin R. Simposium de Estocolmo (1.945)
- (49) Stepoe A. Revue des Mat. de Const. nº 492
- (50) Duriez M. Arrambide J. "Nouveau" Traite de Materiaux de Construction.
- (51) Nacken R. Zement 24. nº 13. 183-99 (1.935)
- (52) Trojer F. Zement and Beton. nº 29 1-5 Junio (1.964)
- (53) Power T.C. J. Res. Develop. 3. 47-56 Enero (1.961)
- (54) Hansen W.C. Mat. Res. et St. V. 2 490-3 Junio (1.962)